MEMOIRS

OF THE

COLLEGE OF SCIENCE

KYOTO IMPERIAL UNIVERSITY

SERIES A

VOL. XXIII, NO. 6

FEBRUARY 1942

KYOTO

A Remark on Riemann Surface defined by M. S. Stoïlow

By **Tameharu Shirai**

(Received February 17, 1941)

---

1. In the book, M. S. Stoïlow. Leçons sur les principes topologiques de la théorie des fonctions analytiques (1938), it is writen that how the Riemann surface, defined by M. S. Stoïlow, of any analytic function of complexes variable can be constructed. In this purpose, he considered the set V of all the elements p taking the form

$$\sum_{i=\mu}^{i=+\infty} a_i(Z-z)^{\frac{i}{\nu}}$$

(where μ is a zero or integer positive or negative, and ν a positive integer.)
and said as followes:

《By giving a suitable definition of accumulated point of $A \subset V$, V becomes a topological variety of two dimensions and *un recouvrement de plan* (z) *par* V will be a required Riemann surface of the given function.》

He gave the definition of accumulated point of a set $A \subset V$, using a notion of points appertaining in the circle of convergence of an element p and said:

《The set G of all the elements P appertaining in the circle of convergence of an element p is open in V. Moreover, if p is a weierstrass' element, there is a one-to-one correspondence between the elements P of G and the interior points of the circle of convergence of p, and this correspondence is a homeomorphie. Therefore, the condition that V may be a topological variety of two dimensions is satisfied at that element p. If p is algebraic, it is reduced to the above-stated case, by considering the transformation

$$Z-z=\zeta^{\nu}$$

followed or not by a inversion $\zeta=\frac{1}{\zeta'}$, according as the sum of the serie of p is infinite or not at its centre z. And so G is homeomorph to the euclidean plane, in the case $\nu>1$ too.....》

But, we must remark that the set G can not contain the element

p when it is not a weierstrass' element, for, by M. Stoïlow's definition, an element P appertaining in the circle of convergence of p is necessarily to be a weierstrass' element. And so, in this case, the set G can not be a neighbourhood of p.

Therefore, we think, it is necessary to ascertain that there exists at least one neighbourhood of p, which is homeomorph to the euclidean plane, in the case $\nu > 1$. In this purpose, we consider a system of neighbourhoods $G_p^*(\rho)$,[1] then the above-stated fact is proved without difficulty.

2. It is called that *an element $P \in V$ appertains in the circle of convergence of p*, when the following conditions are satisfied:

(1) { (i) P is a weierstrass' element,
(ii) the centre Z of P is contained in the interior of the circle of convergence of p, i. e. $|Z-z| < r(p)$, where $r(p)$ is a radius of convergence of p,
(iii) and the sum of P and that of the serie of p or that of one determination of the serie of p are equal in the common part of their circles of convergence, according as ν, which corresponds to p, is equal to or grater than 1.

An element p is called *an accumulated point of a set $A \subset V$*, if, corresponding to any arbitrarily chosen positive number $\rho > 0$ whatever, there exists at least one element P satisfying the following conditions:

(2) { (i) $P \in A$,
(ii) P appertains in the circle of convergence of p,
(iii) and $|Z-z| < \rho$, $P \neq p$, where Z and z are the centres of P and p respectively.

It is clear that the conditions (2) are equivalent to the conditions

(2′) { (i) $P \in A$,
(ii) P appertains in the circle of convergence of p,
(iii) and $0 < |Z-z| < \rho$,

for, two elements P and p of a same analytic function, which have the same centre, are equal, when P appertains in the circle of convergence of p. And we shall denote the conditions (2′) by $[\rho, A, p]$, for convenience' sake.

Now, let us consider, for an element $p \in V$ and any given positive number $\rho > 0$, the set of all the elements P which appertain in

1) cf. No. 2.

the circle of convergence of p and have the centres Z such that $|Z-z|>\rho$, and we shall denote it by $G_p(\rho)$.

Then *the sets* $G_p(\rho)$ *and* $G_p^*(\rho)\equiv G_p(\rho)+p$ *are all open in* V *and so* $G_p^*(\rho)$ *is a neighbourhood of* p.

(proof) If $G_p(\rho)$ were not open, there would be an element p_1 such that $p_1 \varepsilon (V-G_p(\rho))'$ but $p_1 \bar{\varepsilon}(V-G_p(\rho))$, where $(V-G_p(\rho))'$ means the derived set of $(V-G_p(\rho))$. Since $p_1 \varepsilon G_p(\rho)$, therefore $|z_1-z|<$ min. $[\rho, r(p)]$, and so there exist a positive number $\rho'>0$ such that

$$0<\rho'< \text{ min. } [r(p),\ \rho,\ r(p)-|z_1-z|,\ \rho-|z_1-z|]$$

From the condition $p_1 \varepsilon (V-G_p(\rho))'$ there exists at least one element P satisfying the conditions $[\rho', V-G_p(\rho), p]$. P and p appertain in the circles of convergence of p_1 and p respectively and $|Z-z_1|<\rho'<r(p)-|z_1-z|$, hence P appertains in the circle of convergence of p. And so $p \varepsilon G_p(\rho)$, for $|Z-z|\leqq|Z-z_1|+|z_1-z|<\rho'+|z_1-z|<(\rho-|z_1-z|)+|z_1-z|=\rho$. This contradicts (i) of conditions $[\rho', V-G_p(\rho), p]$.

Therefore the set $G_p(\rho)$ must be open.

Further, it is clear that there exists no elment P satisfying the conditions $[\sigma, V-G_p(\rho), p]$ for a positive number σ such that $0<\sigma<\rho$. Therefore $p\bar{\varepsilon}(V-G_p(\rho))'$, and so $G_p^*(\rho)$ is also open. For, since $(V-G_p(\rho))'\leqq(V-G_p(\rho))$ and $(V-G_p(\rho))'\leqq V-p$, therefore

$$(V-G_p^*(\rho))'\leqq(V-G_p(\rho))'\leqq(V-G_p(\rho))(V-p)=V-G_p^*(\rho).$$

Moreover, *the system of neighbourhoods* $\{G_p^*(\rho)\}$ *defines a topological space* V *itself.*

(proof) We shall denote a neighbourhood of p in the space V, by U_p. From the fact that $G_p^*(\rho)$ is open, there exists an U_p such that $U_p\leqq G_p^*(\rho)$.

On the other hand, since $(V-U_p)'\leqq(V-U_p)$ and $p \varepsilon U_p$, therefore $p \bar{\varepsilon} (V-U_p)'$ for any U_p. This means that there exists a number $\rho>0$ such that there is no element satisfying the conditions $[\rho, V-U_p, p]$, in other words, if an element P appertains in the circle of convergence of p and $0<|Z-z|<\rho$, then $P \varepsilon U_p$. Therefore, it is clear that the elements $P \varepsilon G_p^*(\rho)$ having the centres $Z\neq z$, are contained in U_p, and the elements $P \varepsilon G_p^*(\rho)$ having the centre $Z=z$, is equal io p, for if P were not equal to p, then it would be $P \varepsilon G_p(\rho)$ and so $P=p$ for $Z=z$, this contradicts the proposition $P\neq p$. Hence, $G_p^*(\rho)\leqq U_p$.

Therefore two system $\{G_p^*(\rho)\}$ and $\{U_p\}$ define a same space and the second defines the space V itself, for V is a topological space.

By using this system of neighbourhoods $\{G_p^*(\rho)\}$, it is easily proved that $G_p^*(r(\phi))$ is homeomorph to the circle $|\zeta| \leqq (r(\phi))^{\frac{1}{\nu}}$, where $Z-z=\zeta^\nu$.

In conclusion the author wishes to express his hearty thanks to Professor T. Matsumoto for his kind advice.

Ueber die Dielektrizitätskonstante des magneto-aktiven ionisierten Gases.

von **Isao Takahashi**

(Eingegangen am 20ten März, 1941)

Inhaltsübersicht.

Der vorliegende Aufsatz behandelt die hochfrequente Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit eines magneto-aktiven ionisierten Gases. Zunächst hat der Verfasser zwei Formelgruppen abgeleitet. In der ersten Gruppe ist der sog. Zusammenstoss eines Elektrons mit den Molekülen des Gases und in der zweiten die Laufzeit, die das Elektron braucht, den Versuchskondensatorraum zu durchlaufen behandelt. Für die zweite Gruppe haben wir vor allem Messungen von Dielektrizitätskonstanten ausgeführt, und dadurch gezeigt, dass die von dem Verfasser abgeleiteten Formeln auch experimentell ihre Gültigkeit haben. Unsere experimentellen Messuntersuchungen sind für die Wellenlänge 2.401m, 4m, 7.375m ausgeführt worden, dabei haben wir die Veränderung der Dielektrizitätskonstante in Form der Frequenzveränderung gemessen, die von der Veränderung der Kapazität abhängig ist. Unter Anwendung eines von dem Verfasser gemachten Messgerätes haben wir die Frequenzveränderung von Ordnung 1/100000 ermittelt.

Auf dem Wege der Ableitung der ersten Gruppe hat der Verfasser gezeigt, dass man, wenn man auch bei der Ableitung dieser Gruppe statt mittlerer Stosszahl S die Reibungskonstante f aus $f=mS$ erwägt, noch ganz gleich wie in dem Fall ohne konstantes Magnetfeld das gleiche Ergebnis erzielen kann.

Und die zweite Gruppe kann unter der Annahme des konstanten Magnetfeldes O mit den Hollmann-Thomaschen Formeln übereinstimmen.

Einleitung

Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen im ionisierten Gas und die mit ihr verknüpften Hochfrequenzkarakteristiken der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit des ionisierten Gases sind bisher bereits

von vielen Forschern unternommen worden. (vgl. *Literatur.* (x 1, 2, 3, 4, 7, 11, 14, 15, 16, 17, 18 und 19); zwecks Vereinfachung benutzen wir im folgenden das Zeichen x)

Jedoch kann der Verfasser heutzutage leider noch nicht genügende Untersuchungen über die Hochfrequenzkarakteristiken des ionisierten Gases unter Einfluss eines konstanten Magnetfeldes sehen. Insbesondere sind über die Dielektrizitätskonstante noch fast keine bekanntgemachten, vertrauenswürdigen Arbeiten zu finden. Dieses Problem ist wahrscheinlich sehr interessant zu verfolgen, in Verbindung mit den Forschungen (x 5, 6, 21) nach Polarizationszuständen der aus der Heaviside-Schicht fallenden Raumwellen. Der vorliegende Aufsatz bezweckt eine theoretische und experimentelle Behandelung der Hochfrequenzkarakteristiken des der Wirkung eines konstanten Magnetfeldes ausgesetzten ionisierten Gases. Der Verfasser hofft, dass diese Arbeit zu den Forschungen auf diesem Gebiete einen Beitrag leisten möge.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass bisher bei Berechnung des Hochfrequenzkonvektionsstromes in dem ionisierten Gas ohne Wirkung des konstanten Magnetfeldes eine Wechselwirkung des Elektrons mit den Molekülen des Gases als Zusammenstoss oder als Reibungsvorgang angenommen worden ist. Zwischen diesen beiden lautet eine kurze Beziehung:

$$f = mS$$

worin f die Reibungskonstante, S die mittlere Stosszahl, m die Masse bedeutet.

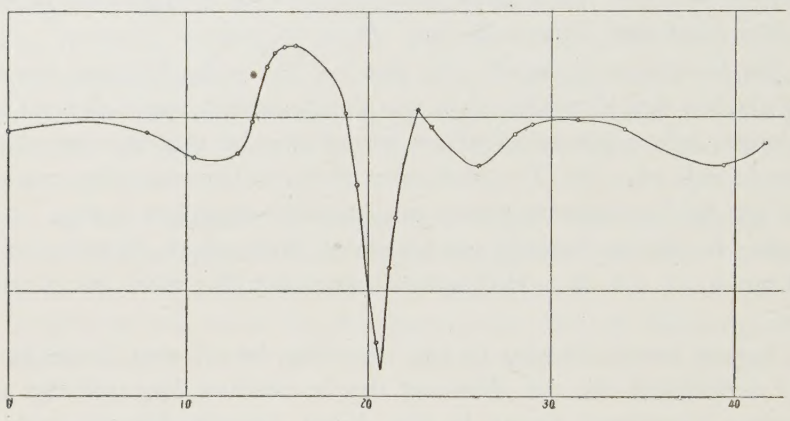
Und bekanntlich ist die Wechselwirkung des Elektrons mit den Gasmolekülen unter Wirkung des konstanten Magnetfeldes bis heute lediglich als Reibungsvorgang angenommen worden. Indem wir aber dabei diese Wechselwirkung als Zusammenstoss annehmen, ist es uns gelungen, den Konvektionsstrom zu berechnen und uns gleichzeitig davon zu überzeugen, dass auch dabei die Beziehungsformel $f = mS$ ihre Gültigkeit nicht verlieren kann. Durch Einführung dieses Ausdruckes des Konvektionsstromes in die Maxwellsche Grundgleichung haben wir allgemeine Formeln für die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit erhalten. Um die Formel der Dielektrizitätskonstante unter jenen auch experimentell festzustellen, unternahmen wir folgende Versuche, bei denen nämlich derart angeordnet wurde, dass die Elektronen vom Glühfaden ausgehend zwischen den Elektroden eines Versuchskondensators durchlaufen und dass ferner das konstante Magnet-

feld in dieser Richtung wirken kann. Und daraus ist es ersichtlich, dass in diesem Fall das konstante Magnetfeld nicht den Gleichstrom der Elektronen, sondern lediglich die Elektronenbewegung beeinflusst, die durch das elektrische hochfrequente Feld des Kondensators hervorgerufen wird. Und dann, indem wir für die Intensitätsveränderung dieses konstanten Magnetfeldes die Kapazitätsveränderung des Kondensators in Form der davon abhängigen Frequenzänderung beobachteten, sind wir zum erwünschten Erfolg gelangt, wobei für die Hochfrequenzwellenlänge 2.401m, 4m, 7.375m das Frequenzveränderungsverhältnis 10^{-5} betrug. Die vorliegende Messung erfolgte mit Sicherheit unter Anwendung des Exaktfrequenzmessers für Ultrahochfrequenzen, den der Verfasser hergestellt hat. (**x** 9. 10, 20)

Da bei diesem Versuche eine Laufzeit T, die das Elektron braucht, um zwischen den Kondensatorplatten durchzulaufen, berücksichtigt werden muss, haben wir auf gleichem Grunde wie bei den oben erwähnten Formeln aufs neue die T enthaltenden Formeln herausgeführt, mit welchen wir die Versuchsergebnisse miteinander verglichen haben. Nimmt man in diesen Formeln das konstante Magnetfeld H_0 gleich o an, so können sie mit den Hollmann-Thomaschen Formeln übereinstimmen.

Ferner hatten Benner (**x** 12), Appleton (**x** 11) und Asami (**x** 16) die Leitfähigkeit des der Wirkung des konstanten Magnetfeldes ausgesetzten ionisierten Gases in der Form des Hochfrequenzverlusts gemessen. Benner berichtet, dass er, indem er die Gitter-Anode-Strecke einer Triode als Versuchskondensator verwendet und parallel zur Röhrenachse das Magnetfeld wirken liess, eine sog. Resonanzkurve erhielt, welche für eine gewisse Magnetfeldstärke den grössten Verlust aufweist. Asami erhielt in derselben Weise dasselbe Resultat. Aber seine grundsätzliche Zusammenfassung (**x** 16) lautet wie folgt. Er hat nämlich festgestellt, dass es hierbei wie bei Magnetronen einen gewissen Wert der Magnetfeldstärke gibt, wo eine erhebliche Abnahme des Stromes auftritt, und also dabei die Elektronenanzahl in der Strecke ihre höchste Höhe erreicht und ferner, dass der eben besprochene grösste Verlust in der Nähe des der steilen Stromveränderung entsprechenden Magnetfeldes vorhanden ist. Bei erheblicher Veränderung der Wellenlänge findet er doch keine merkwürdige Verschiebung der Stelle des grössten Verlustes. Daraus schliesst er, dass der vorliegende Vorgang selbstverständlich keine magnetoionische Resonanz darstellt.

Appleton mass den Hochfrequenzverlust des den Versuchskondensator enthaltenden Lecherleitungssystems, indem er den Elektronenstrom zwischen den Platten des Versuchskondensators durchlaufen liess, in dessen Richtung das konstante Magnetfeld beeinflusst wurde. Und er erhielt eine Resonanzkurve für die Wellenlänge 5.46m, die die Veränderung der Hochfrequenzverluste des magnetoaktiven ionisierten Gases aufweist. Diese Kurve ist in Abb. 1 dargestellt, in welcher man bei $H_0=20.5$ Gauss den grössten Verlust (**x** 11) findet. Hierbei hat Appleton aber die Elektronlaufzeit T zwischen den Platten des Versuchskondensators nicht berücksichtigt.



Magnetfeldstärke (in Gauss)

Abb. 1 Nachweis der magnetoionischen Resonanz (Appleton)

Ferner stellte er fest, dass andere Schwankungen als $H_0=20.5$ Gauss in der Abbildung durch die unvollkommene Schirmung der bei Messung verwendeten Lecherleitung hervorgerufen werden müssten. Asami hat auch dasselbe Experiment gemacht und dadurch festgestellt, dass auch bei diesem Falle solche Kurven wie eine Resonanzkurve erhältlich sind, und dass sie die sekundären Vorgänge unvermeidlich enthalten, die die durch die Wirkung des Magnetfeldes bedingten Veränderungen der Elektronenanzahl und -verteilung hervorrufen (**x** 16)

§ 1. Elektronenbewegung.

Berechnen wir hier die Geschwingigkeit der Elektronenbewegung unter Wirkung des konstanten Magnetfeldes $\boldsymbol{H}_0$, des konstanten elektrischen Feldes $\boldsymbol{F}_0$, des elektrischen Wechselfeldes $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0 e^{j\omega t}$. Die Bewegungsgleichung des Elektrons lautet:

$$m\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}=e(\boldsymbol{F}_0+\boldsymbol{E}_0e^{j\omega t})+\frac{e}{c}[\boldsymbol{V}\boldsymbol{H}_0] \qquad \ldots\ldots(1)$$

worin $\boldsymbol{V}=\boldsymbol{V}(t, t_0)$ die Geschwindigkeit bedeutet, mit der Anfangsbedingung $\boldsymbol{V}\big|_{t=t_0}=\boldsymbol{V}(t_0, t_0)=\boldsymbol{V}_0$. Benutzt man folgende Beizechnungen:

$$\boldsymbol{F}_0'=\frac{e}{m}\boldsymbol{F}_0,\ \boldsymbol{E}_0'=\frac{e}{m}\boldsymbol{E}_0',\ \boldsymbol{H}_0'=\frac{e}{cm}\boldsymbol{H}_0 \qquad \ldots\ldots(2)$$

so gestaltet sich Gl. (1) folgendermassen:

$$\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}=\boldsymbol{F}_0'+\boldsymbol{E}_0'e^{j\omega t}+[\boldsymbol{V}\boldsymbol{H}_0'] \qquad \ldots\ldots(1)'$$

Die allgemeine Lösung der Gl. (1)′ unmittelbar zu erhalten ist mit Schwierigkeiten verbunden; daher wollen wir statt Gl. (1)′ eine allgemeine Lösung für die folgende Gleichung ermitteln, die durch das Differentiieren der Gleichung (1)′ nach t abgeleitet worden ist.

$$\frac{d^2\boldsymbol{V}}{dt^2}=j\omega\boldsymbol{E}_0'e^{j\omega t}+\left[\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}\boldsymbol{H}_0'\right] \qquad \ldots\ldots(1)''$$

Multipliziert man beide Seiten der Gl. (1)′ mit $\boldsymbol{H}_0'$ vektoriell, so lautet der Ausdruck:

$$\left[\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}\boldsymbol{H}_0'\right]=[\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0']+[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']e^{j\omega t}-\boldsymbol{H}_0'\boldsymbol{V}+(\boldsymbol{H}_0'\boldsymbol{V})\boldsymbol{H}_0' \qquad \ldots\ldots(3)$$

Ferner lautet das mit $\boldsymbol{H}_0'$ mulitiplizierte skalare Produkt:

$$\left(\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}\boldsymbol{H}_0'\right)=\frac{d}{dt}(\boldsymbol{V}\boldsymbol{H}_0')=(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')+(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')e^{j\omega t}$$

$$\therefore\quad (\boldsymbol{V}\boldsymbol{H}_0')=(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')(t-t_0)+\frac{(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')}{j\omega}(e^{j\omega t}-e^{j\omega t_0})$$

$$+(\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0') \qquad \ldots\ldots(4)$$

Setzen wir Gl. (3), (4) in Gl. (1)″ ein, so folgt

$$\frac{d^2\boldsymbol{V}}{dt^2}+\boldsymbol{H}_0'^2\boldsymbol{V}=\{[\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0']+(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'(t-t_0)\}$$

$$-\frac{(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega}e^{j\omega t_0}+\left\{j\omega\boldsymbol{E}_0'+[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']\right.$$

$$\left.+\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega}\right\}e^{j\omega t}+(\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0' \qquad \ldots\ldots(5)$$

Es genügt also dabei, wenn man die allgemeine Lösung der Gl. (5) sucht und folgende Anfangsbedingungen berücksichtigt:

$$\left.\begin{aligned}&\boldsymbol{V}(t_0\ t_0)=\boldsymbol{V}_0\\&\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}\Big|_{t=t_0}=\boldsymbol{F}_0'+\boldsymbol{E}_0'e^{j\omega t}+[\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0']\end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots(6)$$

Die allgemeine Lösung von Gl. (5) folgt:

$$\boldsymbol{V}(t,t_0)=\boldsymbol{C}_1 e^{jH_0't}+\boldsymbol{C}_2 e^{-jH_0't}+\frac{[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']+[\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0']\boldsymbol{H}_0'(t-t_0)}{H_0'^2}$$
$$-\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega H_0'^2}e^{j\omega t_0}+\frac{j\omega\boldsymbol{E}_0'+[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']+\dfrac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega}}{H_0'^2-\omega^2}e^{j\omega t}$$
$$+\frac{(\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{H_0'^2}$$

worin $\boldsymbol{C}_1$, $\boldsymbol{C}_2$ die Integrationskonstanten bedeuten. Bestimmt man $\boldsymbol{C}_1$, $\boldsymbol{C}_2$ derart, dass sie die Bedingung (6) befriedigen, so lautet der Ausdruck $\boldsymbol{V}(t,\ t_0)$:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{V}(t,t_0)=&\boldsymbol{A}_1e^{-jH_0't_0}e^{jH_0't}+\boldsymbol{A}_2e^{jH_0't_0}e^{-jH_0't}\\&+\frac{[\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0']+(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'(t-t_0)}{H_0'^2}+\boldsymbol{B}_1e^{-j(H_0'-\omega)t_0}e^{jH_0't}\\&+\boldsymbol{B}_2e^{j(H_0'+\omega)t_0}e^{-jH_0't}+\frac{j\omega\boldsymbol{E}_0'+[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']+\dfrac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega}}{H_0'^2-\omega^2}e^{j\omega t}\\&-\frac{(\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega H_0'^2}e^{j\omega t_0}+\boldsymbol{D}_1e^{-jH_0't_0}e^{jH_0't}\\&+\boldsymbol{D}_2e^{jH_0't_0}e^{-jH_0't}+\frac{(\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{H_0'^2}\qquad\text{.....(7)}\end{aligned}$$

worin

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{A}_1&=\frac{1}{2}\left\{\frac{\boldsymbol{F}_0'}{jH_0'}-\frac{(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{jH_0'^3}-\frac{[\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0']}{H_0'^2}\right\}\\\boldsymbol{A}_2&=\frac{1}{2}\left\{-\frac{\boldsymbol{F}_0'}{jH_0'}+\frac{(\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{jH_0'^3}-\frac{[\boldsymbol{F}_0'\boldsymbol{H}_0']}{H_0'^2}\right\}\\\boldsymbol{B}_1&=\frac{1}{2}\left\{\frac{\boldsymbol{E}_0'}{j(H_0'-\omega)}-\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{jH_0'^2(H_0'-\omega)}-\frac{[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']}{H_0'(H_0'-\omega)}\right\}\\\boldsymbol{B}_2&=\frac{1}{2}\left\{-\frac{\boldsymbol{E}_0'}{j(H_0'+\omega)}+\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{jH_0'^2(H_0'+\omega)}-\frac{[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']}{H_0'(H_0'+\omega)}\right\}\\\boldsymbol{D}_1&=\frac{1}{2}\left\{\boldsymbol{V}_0-\frac{(\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{H_0'^2}+\frac{[\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0']}{jH_0'}\right\}\\\boldsymbol{D}_2&=\frac{1}{2}\left\{\boldsymbol{V}_0-\frac{(\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{H_0'^2}-\frac{[\boldsymbol{V}_0\boldsymbol{H}_0']}{jH_0'}\right\}\end{aligned}\right\}.$$

.....(8)

§ 2. Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit eines Magnetoaktiven ionisierten Gases.

Zunächst versuchen wir den Konvektionsstrom zu errechnen. (Der

Verfasser hat bereits seine Arbeit (**x** 8) darüber veröffentlicht.) Dazu nehmen wir wie folgt an:

(i) Es ist nur das freie Elektron, welches zum Strom beiträgt.

(ii) Die unter Einfluss der elektromagnetischen Wellen dem Elektron gegebene und zum Strom beitragende Geschwindigkeit kann beim Zusammenstoss des Elektrons mit den Molekülen des Gases in die Wärmebewegung übergehen, und somit gleich Null werden.

(iii) Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Elektron in t-Sekunden ohne Zusammenstoss geht, ist e^{-St}, wobei S die mittlere Stosszahl bedeutet.

Somit lautet die Bewegungsgleichung des Elektrons, die von einem Zusammenstoss bis zum nächsten Zusammenstoss gilt:

$$\frac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial t}+(\boldsymbol{U}\nabla)\boldsymbol{V}=\frac{e}{m}\boldsymbol{E}_0 e^{j\omega t}+\frac{e}{cm}[\boldsymbol{V}\boldsymbol{H}_0] \qquad \ldots\ldots(9)$$

worin $\boldsymbol{V}$ eine zum Strom beitragende Geschwindigkeit und $\boldsymbol{U}$ die Gesamtgeschwindikeit bedeuten. Ist die Gesamtgeschwindigkeit $\boldsymbol{U}$, also $(\boldsymbol{U}\nabla)\,\boldsymbol{V}$ so klein, dass man sie im Vergleich mit $\frac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial t}$ vernachlässigen kann, so geht (9) über in

$$\frac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial t}=\boldsymbol{E}_0' e^{j\omega t}+[\boldsymbol{V}\boldsymbol{H}_0'] \qquad \ldots\ldots(10)$$

Die Anfangsbedingung von $\boldsymbol{V}$ ist der zweiten Annahme zu entnehmen, und zwar lautet $\boldsymbol{V}(t_0, t_0)=0$. Daher ist die Lösung der Gleichung (10) ohne weiters aus den Gl. (7), (8) zu ermitteln unter der Voraussetzung, dass in § 1 $\boldsymbol{F}_0=0$, $\boldsymbol{V}_0=0$ ist.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{V}(t, t_0)=\boldsymbol{B}_1 e^{-j(H_0'-\omega)t_0} e^{jH_0't}+\boldsymbol{B}_2 e^{j(H_0'+\omega)t_0} e^{-jH_0't}\\ +\frac{j\omega\boldsymbol{E}_0'+[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']+\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega}}{H_0'^2-\omega^2} e^{j\omega t}\\ -\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{j\omega H_0'^2} e^{j\omega t_0} \qquad \ldots\ldots(11)\end{aligned}$$

worin

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{B}_1&=\frac{1}{2}\left\{\frac{\boldsymbol{E}_0'}{j(H_0'-\omega)}-\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0')\boldsymbol{H}_0'}{jH_0'^2(H_0'-\omega)}-\frac{[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']}{H_0'(H_0'-\omega)}\right\}\\ \boldsymbol{B}_2&=\frac{1}{2}\left\{-\frac{\boldsymbol{E}_0'}{j(H_0'+\omega)}+\frac{(\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0'\boldsymbol{H}_0'}{jH_0'^2(H_0'+\omega)}-\frac{[\boldsymbol{E}_0'\boldsymbol{H}_0']}{H_0'(H_0'+\omega)}\right\}\end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots(12)$$

Bezeichnet man nun mit N die Gesamtanzahl der in Einheitsvolum enthaltenen Elektronen, und nimmt man dt_0 so klein an, dass dasselbe Elektron nicht mehr als einmal auf Gasmoleküle treffen kann, so bet-

trägt die Anzahl der in dt_0-Sekunden an Zusammenstössen teilnehmenden Elektronen in Einheitsvolum $NSdt_0$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Elektron während der $(t-t_0)$-Sekunde ohne Zusammenstoss geht, ist. $e^{-S(t-t_0)}$. Somit wird die Anzahl der Elektronen, die zwischen t_0 und t_0+dt_0 den letzten Zusammenstoss abgespielt haben, $NSe^{-S(t-t_0)}dt_0$ in Einheitsvolum. Bezeichnet man die Konvektionsstromdichte mit $\boldsymbol{j}$, so erhält man

$$\boldsymbol{j}=eNS\int_{-\infty}^{t}\boldsymbol{V}(t,t_0)e^{-S(t-t_0)}dt_0$$

d. h.

$$\boldsymbol{j}=\frac{\frac{e^2}{m}(S+j\omega)}{(S+j\omega)^2+\omega_0^2}\boldsymbol{E}+\frac{\frac{e^3}{cm^2}N}{(S+j\omega)^2+\omega_0^2}[\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}_0]$$
$$+\frac{\frac{e^4}{c^2m^3}N}{(S+j\omega)\{(S+j\omega)^2+\omega_0^2\}}(\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}_0)\boldsymbol{H}_0 \qquad \ldots\ldots(13)$$

wobei

$$\omega_0=|H_0'|=\left|\frac{eH_0}{cm}\right|$$

Ferner ist die Gleichung (13) auf folgende Weise abzuleiten. Bezeichnet man mit $\overline{\boldsymbol{V}}$ den mittleren Wert von $\boldsymbol{V}$, so lautet:

$$\overline{\boldsymbol{V}}=S\int_{-\infty}^{t}\boldsymbol{V}e^{-S(t-t_0)}\,dt_0 \qquad \ldots\ldots(14)$$

Daraus erhält man

$$\frac{d\overline{\boldsymbol{V}}}{dt}=S\boldsymbol{V}(t,t)+S\int_{-\infty}^{t}\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}e^{-S(t-t_0)}dt_0$$
$$-S^2\int_{-\infty}^{t}\boldsymbol{V}e^{-S(t-t_0)}dt_0$$

Setzt man $\boldsymbol{V}(t,t)=0$, und Gl. (10) in diese Gleichung ein, so lautet die Gleichung für $\overline{\boldsymbol{V}}$

$$\frac{d\overline{\boldsymbol{V}}}{dt}+S\overline{\boldsymbol{V}}=\boldsymbol{E}_0'e^{j\omega t}+[\overline{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{H}_0'] \qquad \ldots\ldots(15)$$

Beim Lösen der Gl. (15) unter der Annahme $\overline{\boldsymbol{V}}\sim e^{j\omega t}$, stimmt $\boldsymbol{j}$ der aus $\boldsymbol{j}=Ne\overline{\boldsymbol{V}}$ gebildet wird, mit Gl. (13) überein. Aus dem oben Gesagten ist es verständlich, dass auch für den Fall $\boldsymbol{H}_0\neq 0$ eine Beziehung $f=mS$ gültig sein kann. In der Gleichung (13) $\boldsymbol{H}_0=0$ angenommen, so lautet

$$\boldsymbol{j}=\frac{\frac{e^2}{m}}{S+j\omega}\boldsymbol{E} \qquad \ldots\ldots(13)'$$

Dieses Resultat kann mit den für $\boldsymbol{H}_0=0$ von anderen Forschern abgeleiteten Resultaten übereinstimmen. (**x** 14) Berechnet man unter Einsetzung von Gl. (13) in die Maxwellsche Gleichung $rot\boldsymbol{H}=\frac{\varepsilon_0}{c}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}+\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}$ die Dielektrizitätskonstante ε, die Leitfähigkeit σ, so folgt

$$(\varepsilon)=\begin{pmatrix}\varepsilon_0-4\pi b_1+4\pi b_3H_x^2 & 4\pi b_2H_z+4\pi b_3H_xH_y & -4\pi b_2H_y+4\pi b_3H_xH_z\\ -4\pi b_2H_z+4\pi b_3H_xH_y & \varepsilon_0-4\pi b_1+4\pi b_3H_y^2 & 4\pi b_2H_x+4\pi b_3H_yH_z\\ 4\pi b_2H_y+4\pi b_3H_xH_z & -4\pi b_2H_x+4\pi b_3H_yH_z & \varepsilon_0-4\pi b_1+4\pi b_3H_z^2\end{pmatrix} \quad \ldots\ldots(17)$$

$$(\sigma)=\begin{pmatrix}a_1-a_3H_x^2 & a_2H_z-a_3H_xH_y & -a_2H_y-a_3H_xH_z\\ -a_2H_z-a_3H_xH_y & a_1-a_3H_y^2 & a_2H_x-a_3H_yH_z\\ a_2H_y-a_3H_xH_z & -a_2H_x-a_3H_yH_z & a_1-a_3H_z^2\end{pmatrix} \quad \ldots\ldots(18)$$

worin H_x, H_y, H_z die $x-$, $y-$, $z-$Komponente von $\boldsymbol{H}_0$ bedeutet, und

$$\left.\begin{aligned}a_1&=\frac{NS(\omega^2+S^2+\omega_0^2)\frac{e^2}{m}}{(\omega^2-S^2-\omega_0^2)^2+4S^2\omega^2}\\ a_2&=\frac{-N(\omega^2-S^2-\omega_0^2)\frac{e^3}{cm^2}}{(\omega^2-S^2-\omega_0^2)^2+4S^2\omega^2}\\ a_3&=\frac{NS(3\omega^2-S^2-\omega_0^2)\frac{e^4}{c^2m^3}}{(S^2+\omega^2)\{(\omega^2-S^2-\omega_0^2)^2+4S^2\omega^2\}}\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots(19)$$

$$\left.\begin{aligned}b_1&=\frac{N(\omega^2+S^2-\omega_0^2)\frac{e^2}{m}}{(\omega^2-S^2-\omega_0^2)^2+4S^2\omega^2}\\ b_2&=\frac{-2NS\frac{e^3}{cm^2}}{(\omega^2-S^2-\omega_0^2)^2+4S^2\omega^2}\\ b_3&=\frac{N(\omega^2-3S^2-\omega_0^2)\frac{e^4}{c^2m^3}}{(S^2+\omega^2)\{(\omega^2-S^2-\omega_0^2)^2+4S^2\omega^2\}}\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots(20)$$

Nimmt man einfachheitshalber den Fall $\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{H}_0$, wobei $\boldsymbol{E}(E,\,o,\,o)$, $\boldsymbol{H}_0$ $(o,\,H_0,\,o)$ bestehen, so lauten ε, σ in der $\boldsymbol{E}$-Richtung:

$$\varepsilon=\varepsilon_0-4\pi b_1$$
$$\sigma=a_1$$

d. h.

$$\varepsilon=\varepsilon_0-\frac{4\pi Ne^2}{m}\frac{(\omega^2-\omega_0^2)+S^2}{\{(\omega+\omega_0)^2+S^2\}\{(\omega-\omega_0)^2+S^2\}}$$

$$\sigma=\frac{NS\epsilon^2}{m}\frac{\omega^2+\omega_0^2+S^2}{\{(\omega+\omega_0)^2+S^2\}\{(\omega-\omega_0)^2+S^2\}}$$

$$\sigma\fallingdotseq\frac{NS\epsilon^2(\omega^2+\omega_0^2)}{m(\omega^2-\omega_0^2)^2}\ (wenn\ \ S^2\ll\omega^2,\ (\omega+\omega_0)^2,\ (\omega-\omega_0)^2)$$

Die Annährungsformel von σ fällt mit der von Appleton benutzten zusammen.

Schreibt man jetzt $\frac{S}{\omega}=\alpha,\ \frac{\omega_0}{\omega}=x$

so folgt

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon&=\varepsilon_0+\frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2}\frac{(x+1)(x-1)-\alpha^2}{\{(x+1)^2+\alpha^2\}\{(x-1)^2+\alpha^2\}}\\ \sigma&=\frac{NS\epsilon^2}{m\omega^2}\frac{x^2+1+\alpha^2}{\{(x+1)^2+\alpha^2\}\{(x-1)^2+\alpha^2\}}\end{aligned}\right\}\ .....(21)$$

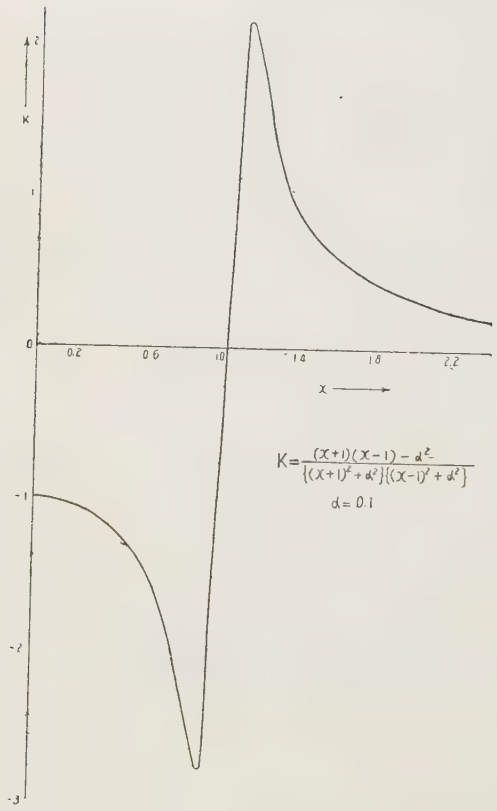


Abb. 2

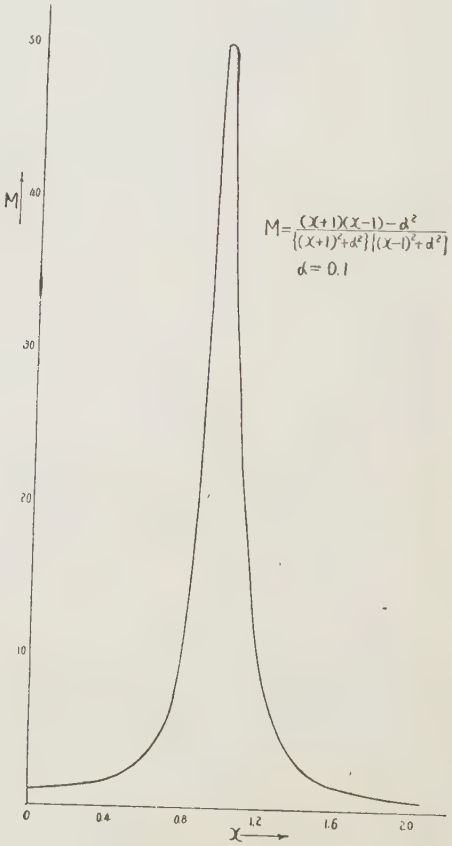


Abb. 3

Zeichnet man die Kurven der folgenden zwei Funktionen von x, so erhält man Abb. 2, und 3 (wobei $\alpha=0.1$)

$$\left.\begin{aligned} K(x)&=\frac{(x+1)(x-1)-\alpha^2}{\{(x+1)^2+\alpha^2\}\{(x-1)^2+\alpha^2\}}\\ M(x)&=-\frac{x^2+1+\alpha^2}{\{(x+1)^2+\alpha^2\}\{(x-1)^2+\alpha^2\}}\end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots(22)$$

Abb. 2 und 3 stellen die von H_0 abhängigen Veränderungen von ε, σ dar.

§ 3. Einflüsse des parallel zu den Elektroden eines Plattenkondensators durchlaufenden Elektronenstromes.

Angenommen, der Elektronenstrom fliesse zwischen den Platten des in Abb. 4 dargestellten Plattenkondensators in Richtung der Y-Achse durch, $\boldsymbol{E}$ wirke in Richtung der X-Achse, $\boldsymbol{F}_0$, $\boldsymbol{H}_0$ in Richtung der Y-Achse. Berechnen wir aus den Gl. (7) und (8) die X-Komponente der Geschwindigkeit eines Elektrons, das in einem Augenblick $t=t_0$ in den Kondensatorraum hineingetreten ist, so lautet sie:

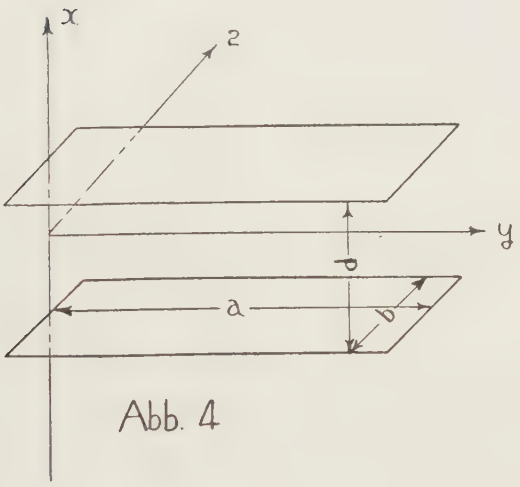


Abb. 4

$$\begin{aligned} V_x(t,\ t_0)=&-\frac{1}{2}\frac{E_0'}{j(\omega_0-\omega)}e^{-j(\omega_0-\omega)t_0}e^{j\omega_0 t}\\ &+\frac{1}{2}\frac{-E_0'}{j(\omega_0+\omega)}e^{j(\omega_0+\omega)t_0}e^{-j\omega_0 t}\\ &+\frac{j\omega E_0'}{\omega_0^2-\omega^2}e^{j\omega t}\end{aligned}$$

worin

$$\omega_0=|H_0'|=\left|\frac{eH_0}{cm}\right| \qquad \ldots\ldots(24)$$

Bezeichnet man mit n die Anzahl des Elektrons, das in Einheitszeit in den Kondensatorraum eintreten kann, so kann der im Kondensator hervorgerufene Hochfrequenzstrom durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden (**x** 23):

$$J=\int_{t-T}^{t}\frac{neV_x}{d}dt_0-\frac{neS}{d} \qquad \text{.....(25)}$$

worin T die Laufzeit des Elektrons durch den Kondensatorraum bedeutet, und $S=\left|\int_{t_0}^{t_0+T}V_x(t,t_0)dt\right|_{t_0=t-T}$ die X-Komponente der Elektronenverschiebung bei $Y=a$. Aus der Gl. (23) folgt

$$J=\frac{ne^2E_{0e}e^{j\omega t}}{md}\left\{\frac{1-\frac{\omega}{\omega_0}e^{-j(\omega-\omega_0)T}}{2(\omega-\omega_0)^2}+\frac{1+\frac{\omega}{\omega_0}e^{-j(\omega_0+\omega)T}}{2(\omega+\omega_0)^2}\right.$$
$$\left.+\frac{j\omega T}{\omega_0^2-\omega^2}-\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\right\}$$

Drückt man jetzt den Flächeninhalt der Kondensatorplatten mit ab aus, so folgt die Stromdichte

$$\frac{J}{ab}=\frac{ne^2E_{0e}e^{j\omega t}}{abdm}\left[\left\{\frac{1-\frac{\omega}{\omega_0}\cos(\omega-\omega_0)T}{2(\omega-\omega_0)}+\frac{1+\frac{\omega}{\omega_0}\cos(\omega+\omega_0)T}{2(\omega+\omega_0)^2}\right.\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\right\}+j\omega\left\{\frac{\sin(\omega-\omega_0)T}{2\omega_0(\omega-\omega_0)^2}-\frac{\sin(\omega+\omega_0)T}{2\omega_0(\omega+\omega_0)^2}\right.$$
$$\left.\left.+\frac{T}{\omega_0^2-\omega^2}\right\}\right] \qquad \text{.....(26)}$$

$\therefore$

$$\sigma=\frac{ne^2}{abdm}\left\{\frac{1+\frac{\omega}{\omega_0}\cos(\omega-\omega_0)T}{2(\omega-\omega_0)^2}+\frac{1+\frac{\omega_0}{\omega}\cos(\omega+\omega_0)T}{2(\omega+\omega_0)^2}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\right\} \qquad \text{.....(27)}$$

und

$$\Delta\varepsilon=\frac{4\pi ne^2T}{abdm}\left\{\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}+\frac{\sin(\omega-\omega_0)T}{2\omega_0T(\omega-\omega_0)^2}-\frac{\sin(\omega+\omega_0)T}{2\omega_0T(\omega+\omega_0)^2}\right\}$$
$$\text{.....(28)}$$

Bezeichnet man in der Gleichung (28) mit N eine mittlere Elektronendichte, so folgt

$$N=\frac{nT}{dbd} \qquad \text{.....(29)}$$

Wenn die Elektronengruppe selbst keinen Fluss, d.h. hinreickend grosse

Laufzeit hat, so folgt

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega_2)}$$

Dies kann mit dem bei Gl. (21) unter der Annahme $S=0$ d. h. $\alpha=0$ erreichbaren Resultat übereinstimmen. Ueberdies bei Gl. (27), (28), angenommen, $H_0=0$ d, h, $\omega_0=0$ so erhält man

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m\omega}\left\{\frac{2(1-\cos\omega T)}{\omega T} - \sin\omega T\right\} \qquad \ldots\ldots(27)'$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2}\left\{\frac{2\sin\omega T}{\omega T} - (1+\cos\omega T)\right\} \qquad \ldots\ldots(28)'$$

Die Gleichungen (27)', (28)' stimmen mit den Hollmann-Thomaschen Formeln (**x** 22) überein.

Schreibt man Gl. (28) um, so folgt

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi Ne^2 T}{m\omega_0}\,\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\omega_1 T}\left(1-\frac{\sin\omega_1 T}{\omega_1 T}\right) + \frac{1}{\omega_2 T}\left(1-\frac{\sin\omega_2 T}{\omega_2 T}\right)\right\} \qquad \ldots\ldots(30)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned}\omega_1 &= \omega_0 - \omega\\ \omega_2 &= \omega_0 + \omega\end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots(31)$$

Schreibt man Gl. (27) um, so folgt

$$\sigma = \frac{Ne^2 T\omega}{m\omega_0}\,\frac{1}{2}\left\{\frac{1-\cos\omega_1 T}{(\omega_1 T)^2} - \frac{1-\cos\omega_2 T}{(\omega_2 T)^2}\right\} \ldots(32)$$

Die Funktionen, die man in den Ausdrücken von $\Delta\varepsilon$, σ findet,

$$\left.\begin{aligned}F(X) &= \frac{1}{X}\left(1-\frac{\sin X}{X}\right)\\ G(X) &= \frac{1}{X_2}(1-\cos X)\end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots(33)$$

stellen die Kurven (Abb. 5, 6) dar. Der Verlauf von $\Delta\varepsilon$ mit H_0 kann durch Ermitteln einer Summe der zwei $\frac{1}{\omega_0}F(X)$, die für X eine Differenz $2\omega T$ besitzen, erzielt werden. Der Verlauf von σ mit H_0 kann durch die Differenz der zwei $\frac{1}{\omega_0}G(X)$, die für X eine Differenz $2\omega T$ besitzen, ermittelt werden.

Wie aus Abb. 5 ersichtlich, liegen das Maximum und das Minimum von $F(X)$ in $X=\pi$ und $X=-\pi$ vor. Und ferner zeigt die Abbildung, dass beim Wert über $X=\frac{5}{2}\pi$ die Aenderung von $F(X)$ sehr langsam wird. Damit kann bei genügend grossem Wert $2\omega T$, der

Verlauf von $\Delta\varepsilon$ mit H_0 in der Hauptsache durch $\frac{1}{\omega_0} F(\omega_1 T)$ bestimmt werden.

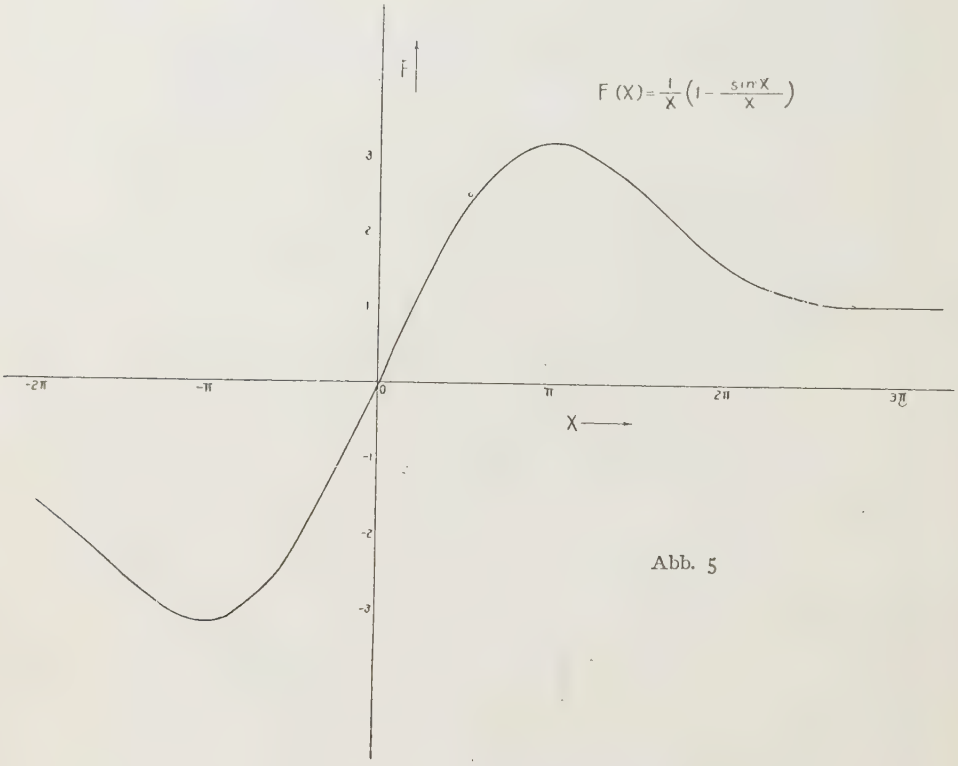


Abb. 5

§ 4. Messmethoden und ihre Theorien.

Zunächst lässt man die Elektronen, die von dem Glühfaden emittiert werden, zwischen den Platten eines Versuchskondensators durchlaufen. Die elektrische Kapazität des Kondensators ändert sich entsprechend der Veränderung der Dielektrizitätskonstante, die durch die Änderung des in Richtung dieses Elektronenstromes wirkenden konstanten Magnetfeldes hervorgerufen wird. Wenn man damit diesen Kondensator als ein Teil des Schwingkondensators im Schwingungskreise arbeiten lässt, so erhält man der Aenderung der Dielektrizitätskonstante entsprechend eine Veränderung der Schwingfrequenz.

Wir haben eine spezielle Röhre, die den oben gesprochenen Versuchskondensator und die Glühelektronenquelle enthält, hergestellt. An die Enden der kapazitiven Lecherleitung, die parallel zu der Sch-

wingungsspule des Schwingkreises angeschaltet ist, haben wir diesen Versuchskondensator angeschlossen. Die Veränderungen der Schwingfrequenz wurden bei veränderten Stärken des in der Richtung des Elektronenstromes angelegten konstanten Magnetfeldes unter Verwendung eines von dem Verfasser gemachten Exaktfrequenzmessers für Ultrahochfrequenzen gemessen.

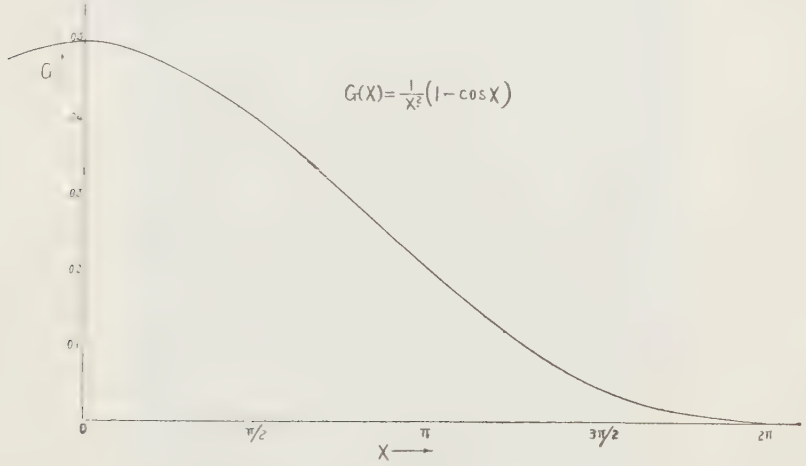


Abb. 6

Abb. 7 zeigt das Bild der oben erwähnten Spezialröhre. All ihre Elektroden bestehen aus nichtmagnetischem Stoffe. Abb. 8 zeigt das Schaltbild des Experimentes, Abb. 9 und 10 seine Anordnungen. In Abb. 8 bezeichnet man mit L_1 die Schwingungsspule, mit R_1 eine Schwingröhre *UN*-955, mit L_2 kapazitive Lecherleitung, mit R_2 die Spezialröhre, mit L_3 die Spulen, die ein veränderliches Magnetfeld herstellen, das in Richtung des Elektronenstromes wirkt. Die Elektrodenanlage der Spezialröhre ist in Abb. 8 dargestellt, wobei der Flächeninhalt der Platte des Versuchskondensators 25×2 cm^2 und dessen Plattenstrecke 0.8 cm beträgt. Die Elektronen, die vom Glühfaden H emittiert werden, können von der Spannung -Eg des Steuergitters g_1 in der Menge gesteuert werden. Sie können dann von der ersten Anode A_1 beschleunigt, ferner vom Konzentrationsgitter g_2 zusammengebündelt in den Versuchskondensatorraum hineinlaufen und auf der zweiten Anode A_2 landen.

Bei vorliegender Messung, um die Einflüsse des konstanten Magnetfeldes auf den Elektronenstrom in der Schwingröhre *UN*-955 zu vermeiden, haben wir die Lecherleitung benutzt, die ihren Elektronenstrom vom Magnetfeld abständlich fern zu halten erlaubt. Bez-

eichnet man nun mit λ die Wellenlänge, mit l die Länge der Lecherleitung, so kann die Eingangsimpedanz Z_0 der die Ende-Abschlussimpedanz Z besitzenden Lecherleitung durch den Ausdruck gezeigt werden,

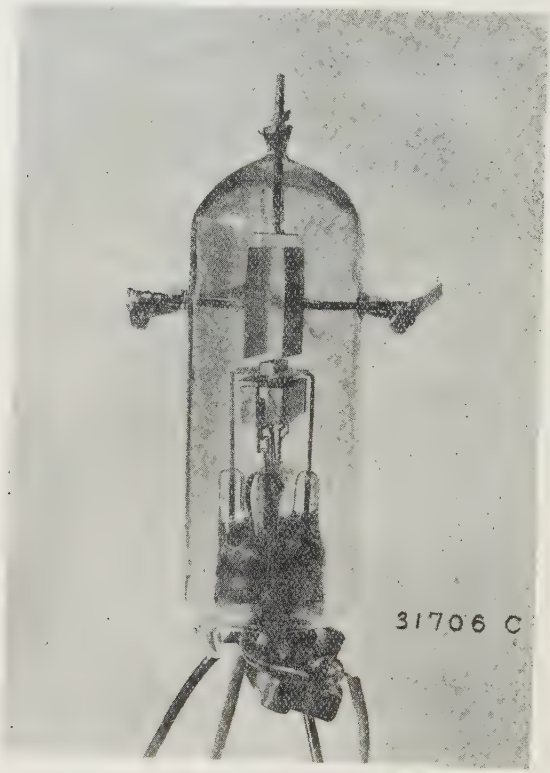


Abb. 7 Spezialröhre

$$Z_0 = W \frac{\left(1+\frac{Z}{W}\right)e^{kl} - \left(1-\frac{Z}{W}\right)e^{-kl}}{\left(1+\frac{Z}{W}\right)e^{kl} + \left(1-\frac{Z}{W}\right)e^{-kl}}$$

worin W den Wellenwiderstand der Lecherleitung, k die Fortpflangungskonstante bedeuten.

$$k = \alpha + jm, \quad \alpha = \frac{R}{2W}, \quad m = \frac{2\pi}{\lambda}$$

worin α die Dämpfungskonstante, m der Winkelmass, R der Widerstand pro Längen-einheit ist. Erwägt man jetzt den Fall $\alpha = 0$ und $Z = \frac{1}{j\omega c C}$ des kondensators C, so lautet:

$$Z_0 = jW \frac{\sin ml - \frac{1}{W\omega C}\cos ml}{\cos ml + \frac{1}{W\omega C}\sin ml}$$

Somit, wenn $\sin ml < \frac{1}{W\omega C}\cos ml$ für ml im ersten Quadrant gültig ist, so wird Zo kapazitiv. Verändert man den Wert von C in der oben geschriebenen Gleichung, so folgt:

$$\Delta Z_0 = jW \frac{W\omega c}{(W\omega C \cos ml + \sin ml)^2} \frac{\Delta C}{C} \qquad \ldots\ldots(34)$$

Führt man die Ersatzkapazität C' von Z_0 ein,

$$Z_0 = \frac{1}{j\omega C'} \quad \therefore \quad \Delta Z_0 = -Z_0 \frac{\Delta C'}{C'}$$

$$\therefore \quad \Delta Z_0 = -jW \frac{W\omega C \sin ml - \cos ml}{W\omega C \cos ml + \sin ml} \frac{\Delta C'}{C'} \qquad \ldots\ldots(35)$$

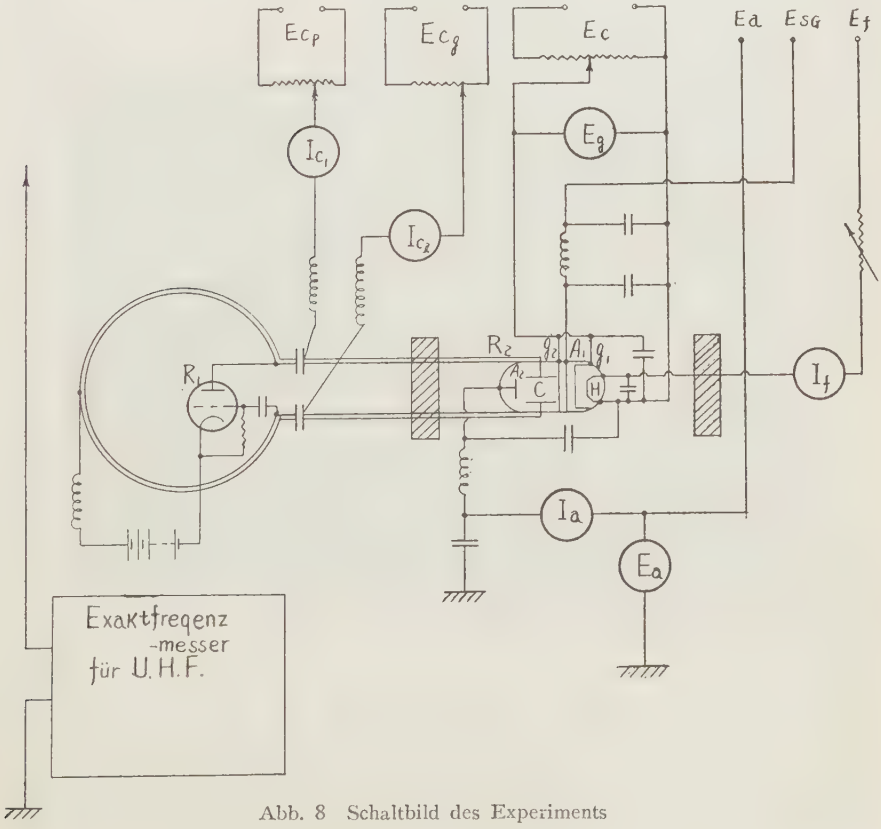


Abb. 8 Schaltbild des Experiments

aus Gl. (34), (35) folgt:

$$\frac{\Delta C'}{C'} = \frac{W\omega C}{(W\omega C \cos ml + \sin ml)(\cos ml - W\omega C \sin ml)} \times \frac{\Delta C}{C} \quad \ldots\ldots(36)$$

Das Frequenzveränderungsverhältnis des aus elektrischer Kapazität und zu dieser parallel liegender Induktivität bestehenden Schwingkreises hat folgende Beziehung zu dem Kapazitätsveränderungsverhältnis.

$$\frac{\Delta C'}{C'} = -\frac{2\Delta f}{f}$$

Setzt man darin Gl. (36) ein,

so

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{(W\omega C \cos ml + \sin ml)(W\omega C \sin ml - \cos ml)}{W\omega C} \frac{2\Delta f}{f}$$

$$= A\frac{\Delta f}{f} \quad \ldots\ldots(37)$$

Somit steht das Veränderungsverhältnis der Frequenz im Verhältnis zu dem der Kapazität.

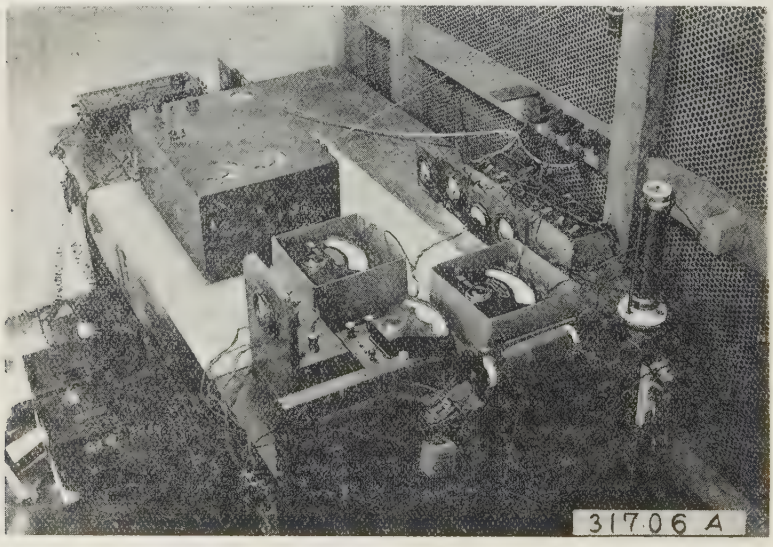


Abb. 9 Anordnung des Experiments 1

Ferner um das Bündel der Elektronenströme noch vollkommen zu machen, haben wir, wie in Abb. 8 dargestellt, über die Lecherleitung den Versuchskondensatorplatten negative Vorspannungen gelegt. Auf diese Weise haben wir die Veränderung der Dielektrizitätskonstante, die vom Magnetfeld beeinflusst wird, in die von der Kapazitäts-

änderung abhängige Frequenzänderung verwandelt, und dadurch ist es uns gelungen, die Frequenzänderung unter Benutzung des Exaktfrequenzmessers für U. H. F. zu messen.

In Abb. 7 zeigt die oberste Elektrode die zweite Anode A_2, unter welcher sich ein Versuchskondensator C, und darunter wieder das Konzentratronsgitter g_2, die erste Anode A_1, das Steuergitter g_1 und der Glühfaden H befinden. Ein grosses Messgerät, das die Leser links in Abb. 9 sehen, ist der oben häufig genannte Exaktfrequenzmesser für Ultrahochfrequenzen. Abb. 10 veranschaulicht, wie die Spezialröhre zwischen den Magnetpolen angeordnet ist, und wie die Lecherleitung an die Klemmen des Versuchskondensators der Spezialröhre angeschaltet ist.

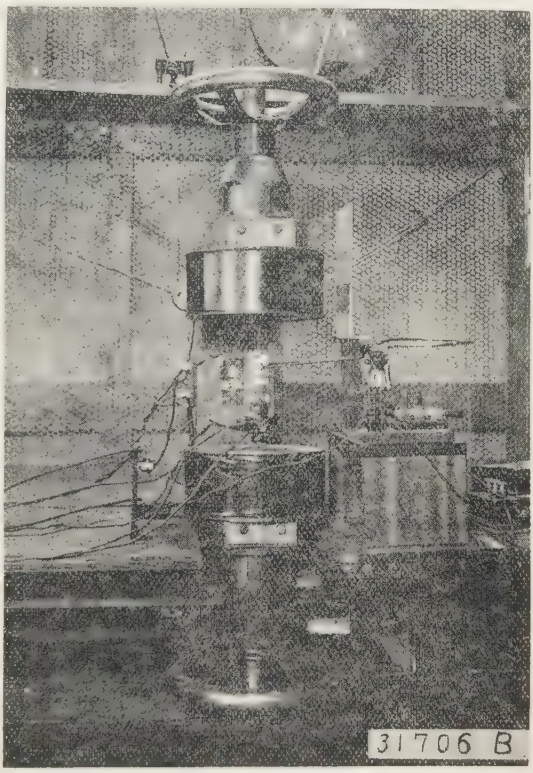


Abb. 10 Anordnung des Experiments 2

Um nun dem Bedürfnis der Ueberlegung der nachstehend zu erwähnenden Messergebnisse zu entsprechen, wollen wir hierbei eine Annährungsformel für die Elektronlaufzeit einführen. Der Einfachheit halber nehmen wir vorzugsweise einen in Abb. 7 dargestellten, aus g_2-C-A_2 bestehenden Raum der Spezialrohre, wie in Abb. 11, als zweidimensionell an.

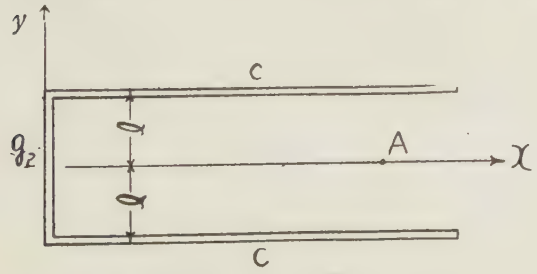


Abb. 11

Unter der Voraussetzung, dass die Raum-

ladung Null ist, befriedigt das elektrische Potential in diesem Raum die Beziehung:

$$\nabla^2\varphi = 0$$

Für $\varphi = X(x)Y(y)$ folgen:

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} = 0$$

$$\therefore \quad \left.\begin{aligned} \frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} &= a^2 \\ \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} &= -a^2 \end{aligned}\right\}$$

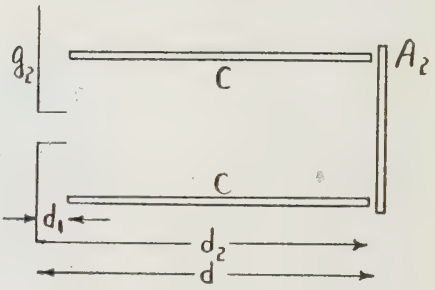


Abb. 12

Die Ursache dazu, dass man in der ersten Gleichung a^2 schreibt, besteht darin, dass die Lösung in der x-Richtung aperiodisch sein soll. Wenn man nach dem Ablösen dieser Gleichungen die Grenzbedingungen $X=0$ für $x=0$ benutzt, so erhält man

$$\varphi = C(e^{ax} - e^{-ax}) \cos(ay + \alpha)$$

Ferner benutzt man $\frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0$ für $y=0$ und $\varphi = 0$ für $y=l$, folgen

$$\alpha = 0, \quad \alpha = \frac{1}{l}\cos^{-1} 0$$

$$\therefore \quad \varphi = C(e^{ax} - e^{-ax}) \cos(ay)$$

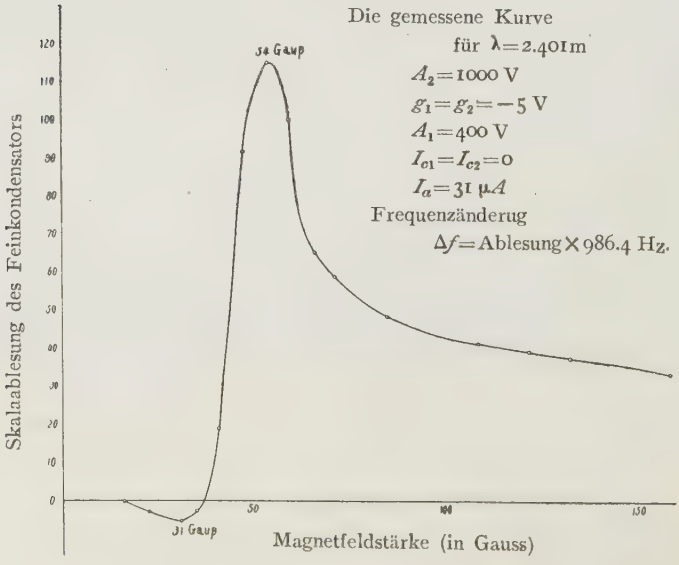


Abb. 13

Dann folgt eine Bewegungsgleichung eines sich längs der x-Achse bewegenden Elektrons

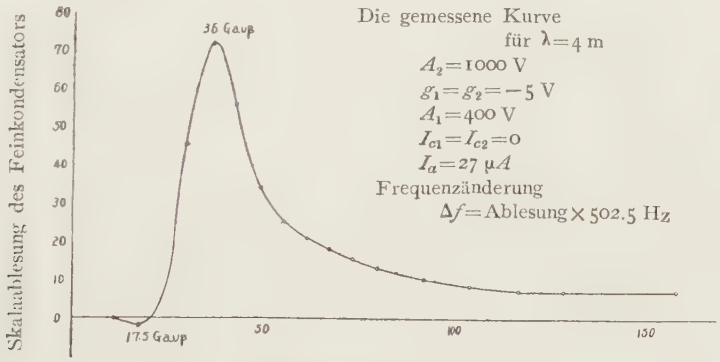
$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -e\left(-\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_{y=0}$$

$$\therefore \quad \frac{d^2x}{dt^2} = k(e^{ax} + e^{-ax}), \qquad k = \frac{e}{m}aC \qquad \ldots\ldots(38)$$

$$\therefore \quad \frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{2k}{a}}\sqrt{e^{ax} - e^{-ax} + K}$$

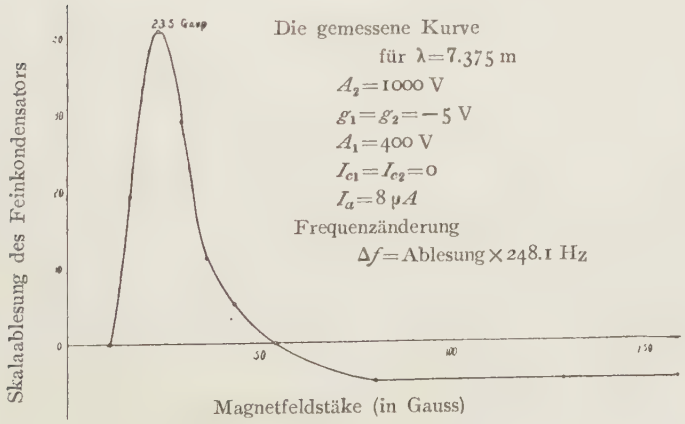
$$K = \frac{a}{2k}V_0^2 \qquad \ldots\ldots(39)$$

worin V_0 die Anfangsgeschwindigkeit für $x=0$ bedeutet. Die Laufzeit T eines im Versuchskondensatorraum stattfindenden Elektrons kann unter Anwendung der Gl. (39) auf den in Abb. 12 dargestellten wirklichen Aufbau ermittelt werden.



Magnetfeldstärke (in Gauss)

Abb. 14



Magnetfeldstäke (in Gauss)

Abb. 15

$$T=\int_{d_1}^{d_2}\frac{dx}{\frac{dx}{dt}}=\sqrt{\frac{a}{2k}}\int_{d_1}^{d_2}\frac{dx}{\sqrt{e^{ax}-e^{-ax}+K}}$$

In der Praxis ist jedoch die genaue Berechnung von V_0 immer mit Schwierigkeiten verbunden; daher wollen wir zunächst die untere und obere Grenze von T betrachten. Diese sind T_1 für $V_0=0$ und T_2, die für die denkbar grösste Anfangsgeschwindigkeit stattfindet. Der wirkliche Wert T muss zwischen diesen zwei Grenzen liegen.

$$T_1=\sqrt{\frac{a}{2k}}\int_{d_1}^{d_2}\frac{dx}{\sqrt{e^{ax}-e^{-ax}}}$$

$$=\sqrt{\frac{1}{2ak}}\left(2e^{-\frac{1}{2}ad_1}-2e^{-\frac{1}{2}ad_2}+\frac{1}{5}e^{-\frac{5}{2}ad_1}-\frac{1}{5}e^{-\frac{5}{2}ad_2}\right) \qquad \ldots\ldots(40)$$

Wenn man zum Berechnen von T_2 $e^{ax}=y$ setzt und $K\gg y>1$ als praktisch annimmt, dann erhält man das folgende Ergebnis

$$T_2=\sqrt{\frac{a}{2kK}}(d_2-d_1) \qquad \ldots\ldots(41)$$

Auf diese Weise muss der wirkliche Wert T

$$T_1>T>T_2 \qquad \ldots\ldots(42)$$

befriedigen.

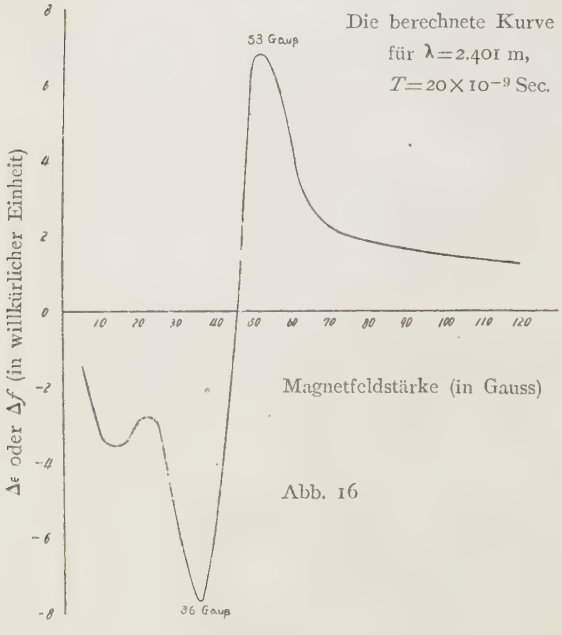


Abb. 16

§ 5. Messergebnisse und ihre Betrachtungen.

Abb. 13, 14 und 15 stellen die Messergebnisse für die Wellenlänge 2.401m, 4m und 7.375m dar. Für jedes haben wir in der Abszisse die Magnetfeldstärke in Gauss und in der Ordinate die Skala des Feindrehkondensators des Exaktfrequenzmessers aufgetragen. Abb.

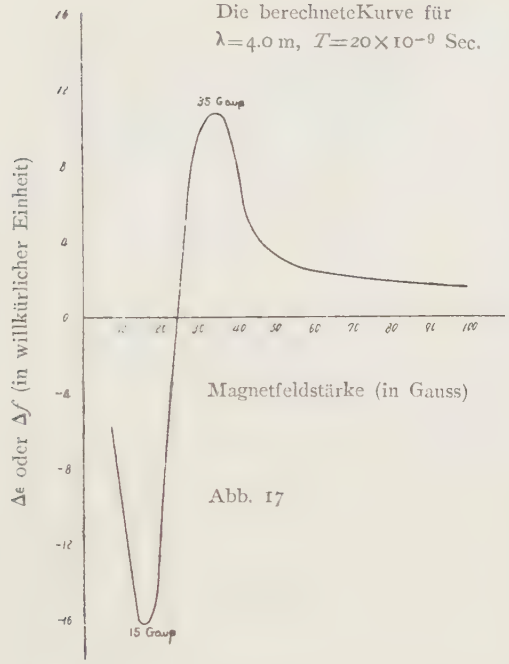


Abb. 17

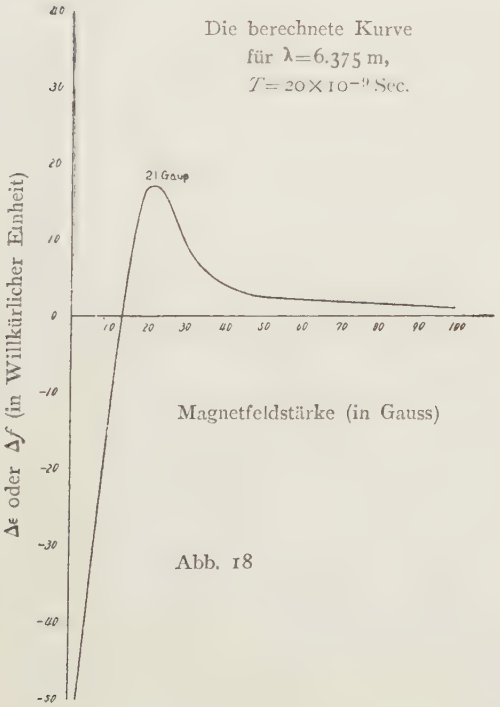


Abb. 18

16, 17 und 18 veranschaulichen die den oben erwähnten gemessenen Kurven entsprechenden theoretischen an Hand der Formel (30) berechneten Kurven. Daraus kann man leicht ersehen, dass die Messungen und die Theorie in dem Verlauf der Dielektrizitätskonstante miteinander übereinstimmen. Zwar findet man zwischen den Messungen und der Theorie einen Unterschied in der Null-Linie, aber das ist darauf zurückzuführen, dass man in den Messungen die beim Vorhandensein der Elektronen für $H_0=0$ stattfindende Frequenz als Null auswählt, während man in der Theorie die beim Nichtvorhandensein der Elektronen stattfindende Frequenz als Null bestimmt. Was dann bei Auftragung der berechneten Kurven in Frage kommt, betrifft die Elektronlaufzeit T, die stets Gl. (42) befriedigen soll. Berechnet man in Gl. (40) mit den wirklichen Dimensionen:

$$d_1=0.8cm, \quad d_2=2.8cm,$$
$$V_{A_2}=1000V.$$
$$T_1=60\times 10^{-9}\ \text{sec}$$

Ebenfalls für T_2 erhält man

$$T_2=2\times 10^{-9}\ \text{sec}$$

unter der Voraussetzung,

dass in Gl. (41) die Anfangsgeschwindigkeit für $V_{g_2}=V_{A_1}=400\,V.$ entspricht, die die denkbar grösste Anfangsgeschwindigkeit bedeutet. Versucht man dabei im Gegenteil, aus den gemessenen Kurven, den Wert T zu vermuten, so kann man in jeder Kurve den folgenden gemeinsamen Wert sicher finden. $T=20\times10^{-9}$ sec Dieser Wert kann Gl. (42) befriedigen. In den berechneten Kurven haben wir T, wie oben beschrieben, ausgewählt.

Für diesen T-Wert folgt in der längsten Wellenlänge $7.375m.$

$$2\omega T=10.2 \text{ radian}$$

Der Einfluss des zweiten Gliedes in Gl. (30) erscheint als langsam veränderlicher Teil (über $X=\frac{5}{2}\pi$) in Abb. 6 und somit der Veränderungsverlauf der Dielektrizitätskonstante ist daher lediglich dem ersten Glied überhaupt zu entnehmen. Also kann man leicht ersehen, dass jede berechnete Kurve an gleicher Stelle mit der entsprechenden gemessenen Kurve das Maximum und das Minimum hat und dass diese magnetoionische Resonanzstelle mit dem Sinken der Frequenz in der Richtung zum Schwachmagnetfeld übergeht.

Zusammenfassung.

Der vorliegende Aufsatz behandelt die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit eines magneto-aktiven ionisierten Gases. Der Verfasser kann aber, soviel er weiss, lediglich über die Leitfähigkeit die Mitteilungen der Herren Appleton (**x** 11), Benner (**x** 12) und Asami (**x** 16) finden. Appleton hat experimentell das Vorhandensein der magnetoionischen Resonanz festgestellt.

Ausser diesem aber können wir leider keine weiteren vertrauenswürdigen Veröffentlichungen über die Hochfrequenzcharakteristiken der Dielektrizitätskonstante finden. Dies hat den Verfasser zur vorliegenden Forschung getrieben. Ausser der Ableitung verschiedener Formeln hat der Verfasser eine vertrauenswürdige Uebereinstimmung zwischen den Formeln und den Messergebnissen festgestellt, indem er diese beiden miteinander vergleicht, in dem Fall, wo die zwischen den Versuchskondensatorplatten stattfindenden Elektronen eine endliche Laufzeit T besitzen. Daher könnten jene T nichtenthaltenden allgemeinen Formeln wohl angewendet werden, falls die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen in der Heaviside-Schicht mit Rücksicht auf die Einflüsse des Erdmagnets betrachtet wird. Herrn Prof. Nakayama ist der Verfasser für die Anregung zu dieser Arbeit und seinem fördernden Rat sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur.

1) Eccles: On the Diurnal Variation of the Electric Waves occuring in Nature and on the Propagation of Electric Waves round the Bend of the Earth (Proc. Roy. Soc. 87 p. 79, 1912)

2) Salpeter: Das Reflexionsvermögen eines ionisierten Gases für elektrische Wellen (Phys. Zs 14 S. 201, 1913)

3) Larmor: On the Bending of Wireless electric Rays round the Earth (Phil. Mag. 48 P. 1025, 1924)

4) Lassen: Ueber die Ionisation der Atmosphäre und ihren Einfluss auf die Ausbreitung der kurzen Wellen der drahtlosen Telegraphie (Jahrbuch d. drahtlosen Teleg. u. Telep. 28 S. 109, 1926)

5) Appleton: On some direct Evidence for Downward atomospheric Reflection of Electric Rays (Proc. Roy. Soc. 109 P. 621, 1925)

6) Appleton: On a Method of Determining the State of Polarization of down-coming Wireless Waves (Proc. Roy. Soc. 117 P. 576, 1928)

7) Schekulin: Fortpflanzung einer elektromagnetischen Wellen in einem ionisierten magnetoaktiven Medium (Zs. f. H. T. 36 S. 190, 1930)

8) I. Takahashi: Berechnung des Konvektionsstroms, den die elektromagnetische Welle im magnetoaktiven ionisierten Gas verursacht. (Japanisch veröffentlicht Juli, 1937)

9) I. Takahashi: Frequenzmesser für Ultrahochfrequenzen (Japanisch veröffentlicht Oktober, 1937)

10) I. Takahashi: Exaktfrequenzmesser für Ultrahochfrequenzen (Japanisch veröffentlicht April, 1939)

11) Appleton and Childs: On some Radio-Frequency Properties of Ionized Air (Phil. Mag. P. 969, Dec., 1930)

12) Benner: Ueber die Eigenschwingung freier Elektronen in einem konstanten Magnetfeld (Naturwiss. 17 S. 120, 1929)

13) Benner: Ueber die Veränderung der Dielektrizitätskonstante eines sehr verdünnten Gases durch Elektronen. (Ann. d. Phys. 3 S. 993, 1929)

14) Bergmann u. Dürung: Experimentelle Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten eines sehr verdünnten Gases durch Elektronen (Ann. d. Phys. (5) 1 S. 1041, 1929)

15) Darrow: Contemporary Advances in Physics, XXIV High-Frequency Phenomena in Gases, First Part (Bell System Tech. Journ. P. 576, Oct., 1932)

16) Asami: Hochfrequenzverlust des ionisierten Gases (Japanisch veröffentlicht, in Denkihyoron April S. 403, 1935)

17) Appleton and Chapman: The Collisional Friction experienced by vibrating Electrons in ionized air (Proc. Phys. Soc. Lond. 44 P. 246, 1932)

18) Asami: Hochfrequente Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit des ionisierten Gases (Japanisch veröffentlicht Juli 1937)

19) Khastgir and Sirajuddin: On the Dielectric constant of Space containing Electrons (Phil. Mag. 28 P. 532, 1939)

20) I. Takahashi: Frequenzmessverfahren, Jap. Pat. Nr. 138089.

21) Eckersley and Millington: The limiting polarization of medium waves reflected from the ionosphere (Proc. Phys. Soc. 51 p. 110, 1939)

22) Hollman u. Thoma: Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante einer Elektronenströmung (Ann. d. Phys. 32. S. 452, 1938).

23) Recknagel: Schwingungsanfachung durch einen Elektronenstrahl im Felde des Plattenkondensators (Zs. f. techn. Phys. Nr. 3 S. 74, 1938).

Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur

(I) Hydrierung des Benzols, Phenols und Anilins

von **Shinzaburo Fujita**

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

(I) Einleitung. Seitdem die katalytische Druckhydrierungsmethode bei höherer Temperatur von Ipatieff eingeführt wurde, ist die Tatsache allgemein anerkannt, dass das Benzol und seine Abkömmlinge mit Hilfe von reduziertem Nickel, Kupfer sowie anderer Metalle sehr leicht katalytisch in die entsprechenden Cycloverbindungen hydriert werden können.[1] Die Reduktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung des Benzolkerns wird einerseits, wie durch die eingehenden Untersuchungen von Adkins und dessen Mitarbeitern schon bestätigt worden ist,[2] durch die Natur der substituierten Atomgruppe in bemerkenswerter Weise beeinflusst. Anderseits sind Prof. Komatsu und seine Schüler auch der beachtenswerten Meinung, dass sich betreffs des Reduzierbarkeitsvermögens bei der analogen Druckhydrierung der isomeren Oxybenzoesäure[3] sowie des Kresols,[4] die jede für sich als Derivat des Phenols betrachtet werden können, mit reduziertem Nickel und Wasserstoff die Reihenfolge: meta->para->ortho- ergibt.

Aus Obigem ersieht man also, dass die Reduktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Druckhydrierung des Benzolkerns stark von der Beschaffenheit sowie auch der gegenseitigen Lage der Substituente abhängig ist.

Um den Einfluss der substituierten Atomgruppe auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Benzolkerns eingehender zu untersuchen, beschäftigte ich mich in vorliegender Mitteilung zunächst mit der katalytischen Druckhydrierung des Phenols und Anilins, indem bei dem ersteren eine saure Hydroxyl- und bei dem letzteren eine alkalische Aminogruppe im Benzolmolekül substituiert wurde, durch Anwendung von reduziertem Nickel als Katalysator. Gleichzeitig habe ich das Benzol selbst für den Kontrollversuch zur analogen Hydrierung verwandt.

(II) **Probe.** Die zum Hydrierungsversuche gebrauchten Proben wurden vorher in folgender Weise behandelt:

Benzol und Phenol: Aus dem käuflichen Präparate wurde stets die in ihm befindliche schwefelhaltige Verunreinigung, wie z. B. das Thiophen, durch längeres Kochen am Rückflusskühler mit Bleioxyd beseitigt.

Anilin: Durch katalytische Druckhydrierung des Nitrobenzols hergestellt.*

Die gewonnenen Proben zeigten die in Tabelle 1 wiedergegebenen physikalischen Konstanten.

Tabelle 1

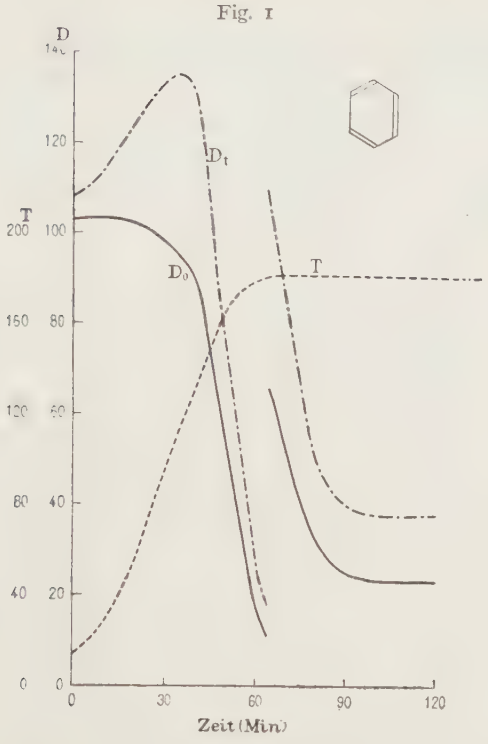
	Benzol	Phenol	Anilin
Sdp.	79.5–80.0°	180–180.8°	180.5–181°
d_4^{25}	0.8706	—	1.0185
n_D^{25}	1.4931	—	1.5827

(III) **Katalytische Hydrierung.** Etwa 40 g der Probe wurden zusammen mit reduziertem Nickel, das vorläufig durch Reduktion von 4 g Nickelhydroxyd (1/10 der Probe) in einem Wasserstoffstrom bei etwa 320° hergestellt wurde, in einem Schüttelautoklav von 274 ccm Inhalt eingeschlossen und unter etwa 100 Atmosphären Wasserstoffdruck langsam auf 180° erhitzt. Um die Hydrierung unter möglichst gleichen Bedingungen durchzuführen, achtete ich besonders darauf, dass der Autoklav stets einmal pro Sek. geschüttelt wurde und dass auch die Temperatur nach 60 Minuten langer Erhitzung 180° erreichte. Zugleich wurden der Druck des Inhalts und die Temperatur des Apparates jede 15 Minuten gemessen und daraus der durchschnittlich absorbierte Wasserstoffdruck pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$) berechnet.

(A) Benzol: Von etwa 50° an tritt die Wasserstoffabsorption ein, die gegen 140° sehr heftig wird und nach 60 Minuten langer Aufbewahrung bei 180° fast zum Stillstand gelangt. Die Reduktion der halben Probe, deren Dauer nach der Wasserstoffabsorptionskurve abgeschätzt wird, währt 40 Minuten nach dem Hydrierungseintritt; die gesamte absorbierte Wasserstoffmenge ist 2,8 Mol im Verhältnis zu 1 Mol der Probe. Der $\Delta D/\Delta Z$-Wert, der als stündliche Reduktionsgeschwindigkeit betrachtet werden kann, nimmt mit der Zeit und der

* In bezug auf die Einzelheiten der Hydrierung, s. meine Mitteilung (dieses Memoire S. 37).

Fig. 1



Temperaturerhöhung zu; er erreichte sein Maximum (3,67) 30 Minuten nach dem Beginn der Hydrierung, um danach langsam abzunehmen (Fig. 1 und Tabelle 2).

Das Hydriergut geht meistens zwischen 79° und 81° über und wird an Hand der physikalischen Konstanten als eine Mischung von 97% Cyclohexan und 3% unreduziertem Benzol erkannt.[5]

(B) Phenol und Anilin: Diese Proben werden jede für sich in ganz analoger Weise wie Benzol mittels des in Fig. 2 und 3 aufgezeigten Reaktionsverlaufes katalytisch hydriert, wobei die Versuchsergebnisse in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Tabelle 2

	Phenol	Anilin	Benzol
Probe (g)	42	42	40
Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	4,2	4,2	4,0
Anfänglicher H_2-Druck bei 0°	99	91	103
Temperatur bei Eintritt der Reduktion	60°	120°	50°
Hydrierungstemperatur	180°	180°	180°
$\Delta D/\Delta Z$-Maximum	4,00	0,60	3,67
Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$-Probe (Min.)	27	—	40
Erschütterungsdauer im Autoklav (Min.)	90	150	120
Absorbierte H_2-Menge im Verhältnis zur 1 Mol-Probe (Mol)	2,9	0,6	2,8

Aus den in Tabelle 2 eingetragenen Zahlen kann man folgende Unterschiede zwischen den drei Proben feststellen.

1) Die Temperatur beim Hydrierungseintritt: Benzol < Phenol < Anilin.

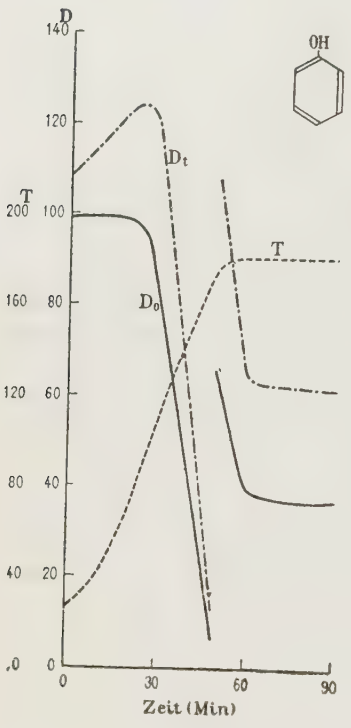
2) Das $\Delta D/\Delta Z$-Maximum: Phenol > Benzol > Anilin.

3) Die Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$-Probe: Phenol < Benzol < Anilin.

4) Absorbierte Wasserstoffmenge: Phenol > Benzol > Anilin.

Wenn die Temperatur des Hydrierungseintrittes, die Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$-Probe, die absorbierte Wasserstoffmenge und insbesondere das $\Delta D/\Delta Z$-Maximum zusammen als Merkmale zur Bestimmung der Reduzierbarkeit betrachtet werden, so ist leicht verständlich, dass die Reduktionsgeschwindigkeit der genannten Substanzen der Reihe nach: Phenol > Benzol > Anilin ist.

Fig. 2



Das Hydriergut des Phenols besteht aus Cyclohexanol (93%) und unreduziertem Phenol (0,8%), das dagegen des Anilins interessanterweise aus Cyclohexylamin (13%), Dicyclohexylamin (2%), unverändert bleibendem Anilin (71%) und daneben aus Ammoniak.

(IV) Versuchsteil. 1) Reduktionsapparat: Als Reaktionsgefäss diente ein aus Nichrom-Stahl gefertigter und mit einem Manometer versehener Schüttelautoklav von 274 ccm Inhalt; das Gefäss wurde von aussen mit einem elektrischen Ofen erhitzt.

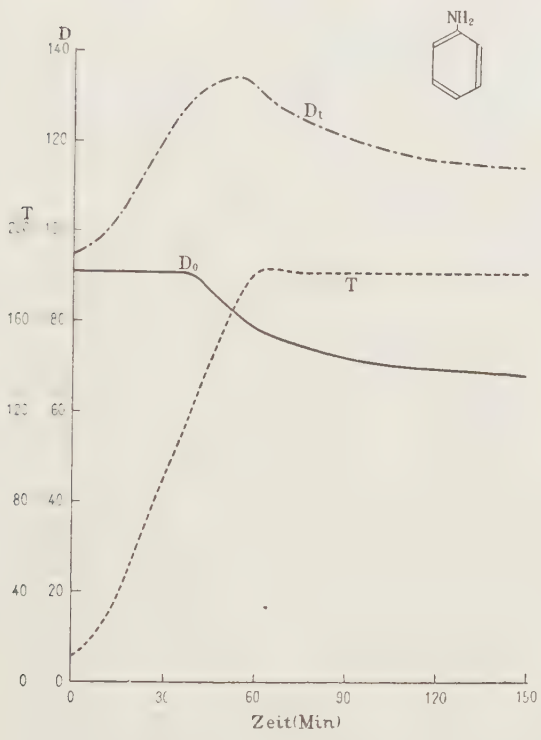
2) Katalysator: Nickelhydroxyd, aus einer 10%igen Nickelnitratlösung mit 10%iger Natronlauge ausgefällt, wurde mit Wasserstoff bei etwa 320° reduziert. Bei jedem Versuchsansatz wurde ein Zehntel der der Probe entsprechenden Menge als Nickelhydroxyd verwandt.

3) Hydrierungsprodukt: a) Benzol: Eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit (Ausbeute 38 g; $d_4^{25}=0{,}7737$; $n_D^{25}=1{,}4216$). Durch Destillation erhält man als Hauptfraktion (Ausbeute 36 g) eine Mischung von 97% Cyclohexan und 3% Benzol, die ausschliesslich zwischen 79° und 81° übergeht und bei der $d_4^{25}=0{,}7737$ und $n_D^{25}=1{,}4203$ ist.

b) Phenol: Farblose, ölige Flüssigkeit (Ausbeute 40g; $d_4^{25}=$

0,9445; $n_D^{25}=1,4579$), die durch Behandlung mit 7%iger Natronlauge in unreduziertes Phenol (0,3 g) und Cyclohexanol (Ausbeute 37,3 g, 93%; Sdp. 159–160°; $d_4^{25}=0,9458$; $n_D^{25}=1,4591$; MR = 28,91, $\Delta=-0,32$) geschieden wird.

Fig. 3



c) Anilin: Dünngelb gefärbte Flüssigkeit (Ausbeute 40 g; $d_4^{25}=0,9794$; $n_D^{25}=1,5478$), die stark nach Ammoniak riecht. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird vorsichtig mit Kohlensäure behandelt und der entstandene Bodensatz abfiltriert. Die aus dem so gewonnenen Niederschlag durch 5%ige Natronlauge frei gewordene Flüssigkeit besteht aus Cyclohexylamin und Anilin. Das ätherische Filtrat liefert nach Verjagen des Äthers Dicyclohexylamin und Anilin durch fraktionierte Destillation (Tabelle 3).

Tabelle 3

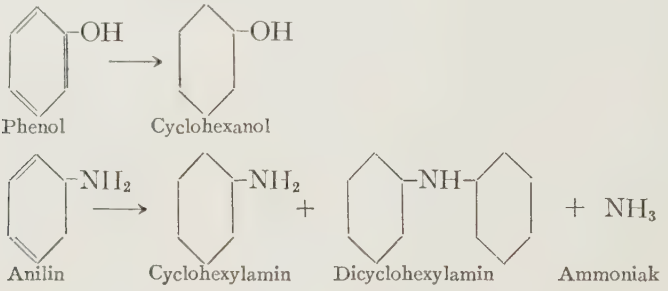
Fraktion	Sdp.	d_4^{25}	n_D^{25}	Ausbeute g	Ausbeute %	Substanz
1	130–140°	0,8591	1,4600	5,2	13	Cyclohexylamin
2	140–185°	1,0175	1,5792	1,5	71	Anilin
1	179–185°	1,0182	1,5798	26,9		
2	130–140°/50mm	0,9198	1,4892	0,7	1,8	Dicyclohexylamin

(V) **Schlussfolgerung.** Aus den Versuchsergebnissen, die bei der katalytischen Druckhydrierung der genannten drei Proben mit re-

duziertem Nickel und Wasserstoff bei 180° gewonnen werden, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Reihenfolge der Reduktionsgeschwindigkeit, die hauptsächlich an Hand des $\Delta D/\Delta Z$-Maximums festgestellt wurde, ist: Phenol > Benzol > Anilin. Hieraus ersieht man, dass die katalytische Druckhydrierung des Benzolkerns durch Hydroxyl beschleunigt, durch die Aminogruppe dagegen stark gehemmt wird.

2) Was das Reduktionsprodukt betrifft, so liefert das Phenol ausschliesslich Cyclohexanol, während das Anilin merkwürdigerweise eine kleine Menge Dicyclohexylamin abgibt, das aus der Desaminierung herstammen muss, ausser dem Hexahydroanilin. Also verläuft die Reduktion wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, möchte ich hier für die freundliche Unterstützung und Förderung meiner Arbeit herzlichen Dank sagen.

Aus dem Biochemischen und Anatomischen
Institut der Kaiserlichen Universität
zu Kyoto.

Literatur.

1) Ipatieff: Ber., **40** (1907), 1281; "Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures." (1936).
Sabatier: "La catalyse en chimie organique" (1920).
Ellis: "Hydrogenation of Organic Substances" (1930).
Adkins: "Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalysts" (1937).
2) Adkins: a. a. O.
3) Mitsui: J. Chem. Soc. (Japan)., **54** (1933), 29.
4) Komatsu, Tanaka, Waida: ebenda., **54** (1933), 794.
5) Beilstein: "Handbuch der organischen Chemie" 4. Aufl., Bd. V, (1922), 21, 182.

Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur

(II) Reduktion des isomeren Di- und Triphenols

von

Shinzaburo Fujita

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

(I) Einleitung. In der voranstehenden Untersuchung wurde die Bestätigung dafür erbracht, dass die katalytische Druckhydrierung des Benzolkerns mittels reduzierten Nickels und Wasserstoffs bei höherer Temperatur durch die an demselben Kerne substituierte Hydroxylgruppe in positivem Sinne beeinflusst werden kann; d. h. die Hydrierungsgeschwindigkeit des Phenols ist grösser als die des Benzols.[1]

Hierauf beschäftigte ich mich in dieser Abhandlung in erster Linie mit der analogen katalytischen Druckhydrierung des isomeren Diphenols (Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon) und dann Triphenols (Pyrogallol und Phloroglucin), die beide als Derivate des Phenols betrachtet werden können.

(II) Probe. Alle Proben, die ausnahmslos ganz schwefelfrei sind, werden vor dem Versuche durch nochmalige Destillation oder Umkristallisation aus Wasser gereinigt; die physikalischen Konstanten der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	Diphenol			Triphenol	
	Brenzcatechin (ortho-; 1 : 2)*	Resorcin (meta-; 1 : 3)	Hydrochinon (para-; 1 : 4)	Pyrogallol (1 : 2 : 3)	Phloroglucin (1 : 3 : 5)
Sdp.	239–240°	270–271°	—	—	—
Schmp.	102°	109°	171°	131–132°	215–217°

(III) Katalytische Hydrierung. Zu jedem Versuch benutzte ich ein und denselben Autoklav; die Vorbereitung des Katalysators,** des

---

* Das Suffix deutet die Lage der Hydroxylgruppe im Benzolkerne an.

** Als Hydrierungsgefäss diente ein Schüttelautoklav von 274 ccm Inhalt; als Katalysator gebrauchte ich durchweg reduzierten Nickel aus Nickelhydroxyd.

Apparates und auch die Aufarbeitung der Hydrierung waren ganz dieselben wie in dem Versuch der ersten Mitteilung. Die Versuchsansätze und einige erhaltene Daten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	Diphenol			Triphenol	
	Resorcin	Brenzcatechin	Hydrochinon	Pyrogallol	Phloroglucin
Probe (g)	45	37	39	42	40
Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	4,5	4,0	4,0	4,2	4,0
Anfänglicher H_2-Druck bei 0°	98	94	97	96	94
Temperatur bei Hydrierungseintritt	120°	110°	140°	140°	160°
$\Delta D/\Delta Z$-Maximum	3,53	1,13	2,87	1,53	1,93
Hydrierungsdauer der 1/2-Probe (Min)	30	90	30	40	30
Erschütterungsdauer des Autoklavs (Min)	120	360	120	210	240
Absorbierte H_2-Menge im Verhältnisse zur 1 Mol-Probe (Mol)	3,0	2,5	3,1	3,2	2,9
Reaktionstemperatur	180°	180°	180°	180°	180°

(A) Diphenol.

a) Resorcin, meta- (1 : 3): Von etwa 120° an setzt eine schwache Wasserstoffabsorption ein, die bei etwa 160° sehr lebhaft wird und nach 60 Minuten langer Aufbewahrung bei 180° nahezu aufhört. Der Wasserstoffverbrauch war insgesamt 3 Mol im Verhältnisse zu 1 Mol der Probe. Die maximale Zahl des absorbierten Wasserstoffdrucks pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$)* betrug 3,53; die eine Hälfte der Probe wurde in 30 Minuten nach Beginn der Hydrierung reduziert (Fig. 1).

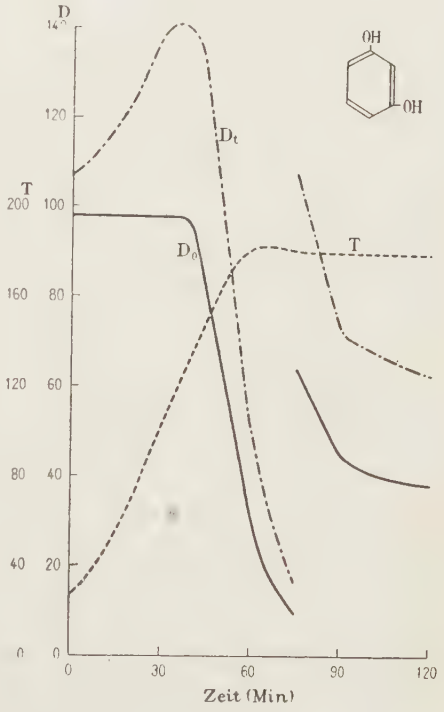
Das Hydriergut stellt eine farblose ölige Flüssigkeit ($d_4^{25} = 1{,}061$; $n_D^{25} = 1{,}478$) dar. Da die Elementaranalyse aus den berechneten Zahlen für die Formel $C_6H_{12}O_2$ schwankt, liegt für das Hydrierungsprodukt offenbar nicht das erwartete einheitliche Hexahydroresorcin (Resorcit) vor. Nach geeigneter Aufarbeitung des Produkts (s. Tabelle 5) erhält man tatsächlich 19% Cyclohexanol (Sdp. 158–161°; $d_4^{25} = 0{,}946$; $n_D^{25} = 1{,}459$), 7% m-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther (Sdp. 170–180°/18mm;

* Diesen Wert bestimmt man durch Messung des Autoklavendrucks jede 15 Minuten; er wird als die eigentliche Reduktionsgeschwindigkeit der Probe unter den genannten Hydrierungsbedingungen betrachtet. (s. auch I. Mitteilung).

$d_4^{25} = 1{,}089$; $n_D^{25} = 1{,}530$), 48% Cyclohexandiol-1:3 (Sdp. 240–245°; $d_4^{25} = 1{,}095$; $n_D^{25} = 1{,}488$) und daneben 5% unreduziert bleibendes Resorcin. Was das gewonnene Cyclohexandiol-1:3 (Resorcit) betrifft, so besteht es vermutlich, wie aus seinen physikalischen Konstanten hervorgeht, aus einem Gemenge der stereomeren cis- und trans-Verbindung.[2]

Um den Ursprung des Cyclohexanols im Hydrierungsprodukte gründlich zu untersuchen, d. h. um zu erfahren, ob dieses monoatomische Hexanol sekundär durch Dehydratation des Resorcits entstanden ist oder nicht, erhitzt man das gewonnene Glykol 3 Stunden lang mit reduziertem Nickel auf 180° unter etwa 100 Atmosphären Wasserstoffdruck in demselben Schüttelautoklav. Das Glykol nimmt aber unter den genannten Versuchsbedingungen den Wasserstoff kaum auf und das gewonnene Produkt ist sowohl äusserlich als auch im wesentlichen mit dem gebrauchten Resorcite identisch. Daher gelangt man zu dem Schlusse, dass das Cyclohexanol wahrscheinlich durch die reduktive Eliminierung der einen von den zwei Hydroxylgruppen des Resorcins verursacht wird; dass es sich also um ein primäres Hydrierungsprodukt des meta-Diphenols handelt. Es ist m. M. nach interessant, dass die katalytische Druckhydrierung des Resorcins, wie aus der nachfolgenden Gleichung hervorgeht, nach seiner eigenartigen Dehydroxylierung stattfindet, abgesehen von der eigentlichen Reduktion des Benzolkerns.

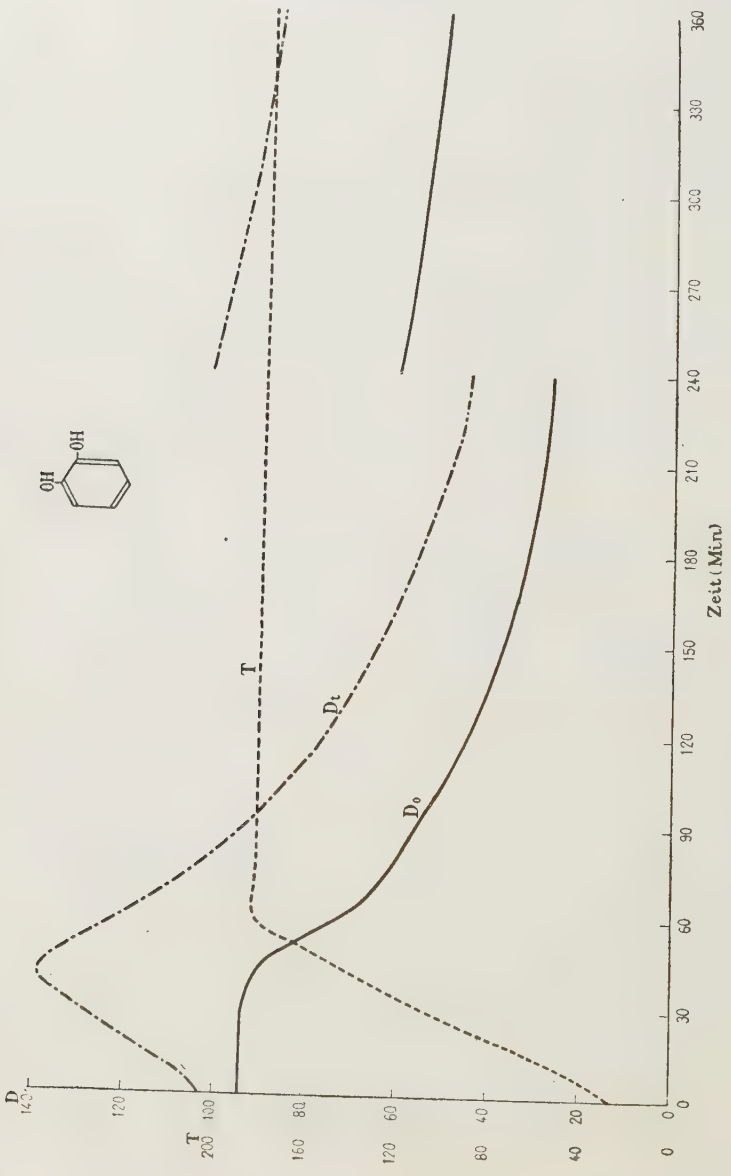
Fig. 1



$$C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow C_6H_{10}(OH)_2 + C_6H_{11}(OH) + H_2O$$

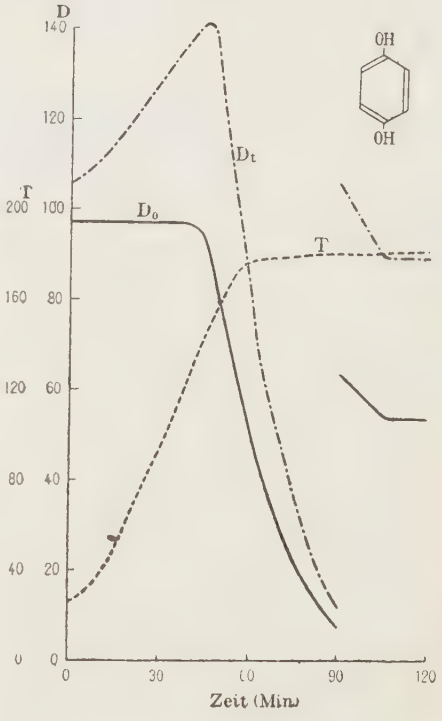
b) Brenzcatechin, ortho-; (1 : 2) und Hydrochinon, para-; (1 : 4): Mit diesen Isomeren arbeitet man in ganz ähnlicher Weise wie beim Resorcin. Jeder Reduktionsverlauf ist für sich in Figur 2 und 3 gezeigt und einige der erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der Übersichtstabelle 2 zusammengestellt.

Fig. 2



Nach den in der Übersicht gezeigten Zahlen ist das $\Delta D/\Delta Z$-Maximum für beide Isomeren kleiner als das des Resorcins. Es folgt also, dass die Hydriergeschwindigkeit der ortho- sowie para-Verbindung kleiner als die des meta-Isomers ist. Vor allem fällt die grosse Verschiedenheit des $\Delta D/\Delta Z$-Maximums, der Reduktionsdauer der $\frac{1}{2}$-Probe und des gesamten Wasserstoffverbrauchs des Brenzcatechins auf.

Fig. 3



Das Hydriergut des Brenzcatechins stellt einen zähen Syrup dar, der sich langsam an der Luft dunkelviolett färbt und dann meistens erstarrt. Das Kristall schmilzt bei etwa 80–85°. Wie man auch auf Grund der absorbierten Wasserstoffmenge vermuten kann, stimmen die Resultate bei der Analyse des Hydrierguts recht schlecht mit den für das Cyclohexandiol ($C_6H_{12}O_2$) berechneten Zahlen überein. Durch vorsichtige und geeignete Behandlung des Produkts erhält man schliesslich 12% Brenzcatechin und 74% Cyclohexandiol-1:2 (Sdp. 222–227°; Schmp. 88–94°).

Was das Hydrierungsprodukt des Hydrochinons betrifft, so arbeitet man es in ähnlicher Weise wie das Resorcin auf (s. Tabelle 5) und gewinnt aus ihm Cyclohexandiol-1 : 4 (Chinit) (Sdp. 245–246°; Schmp. 97–99°; Ausbeute 94%) als Hauptprodukt sowie ausserdem Cyclohexanol (Sdp. 159–162°; $d_4^{25} = 0{,}945$; $n_D^{25} = 1{,}459$; Ausbeute 2%).

Den physikalischen Eigenschaften nach kann man mit Sicherheit behaupten, dass das gewonnene Cyclohexandiol-1 : 2 (Brenzcatechit) und -1 : 4 (Chinit) ein Gemisch aus den entsprechenden cis- und trans-Isomeren ist,[3] und zwar besteht das Chinit aus 55% cis- und 45% trans-Verbindung.[4]

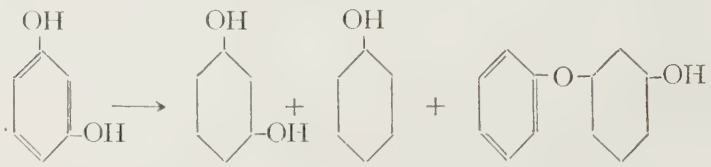
Das Vorhandensein von Cyclohexanol im Hydriergut des Hydro-

chinons wird mittels desselben Verfahrens wie beim Resorcite bewiesen. Das genannte Hexanol entsteht nämlich nicht durch Dehydratation des Diols, sondern durch eine reduktive Eliminierung einer Hydroxylgruppe des Hydrochinons.

In Tabelle 3 ist die berechnete molare Ausbeute der Hydrierprodukte des isomeren Diphenols wiedergegeben.

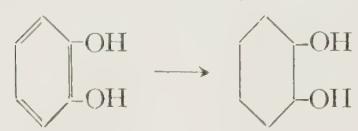
Tabelle 3

Resorcin, meta-; (1 : 3)



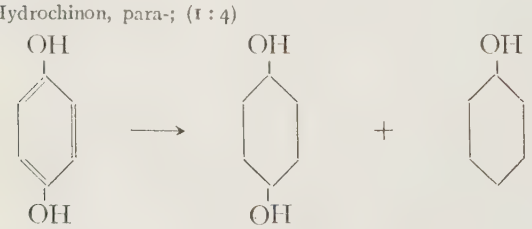
100 Mol 47 Mol 22 Mol 4 Mol

Brenzcatechin, ortho-; (1 : 2)



100 Mol 74 Mol

Hydrochinon, para-; (1 : 4)



100 Mol 95 Mol 3 Mol

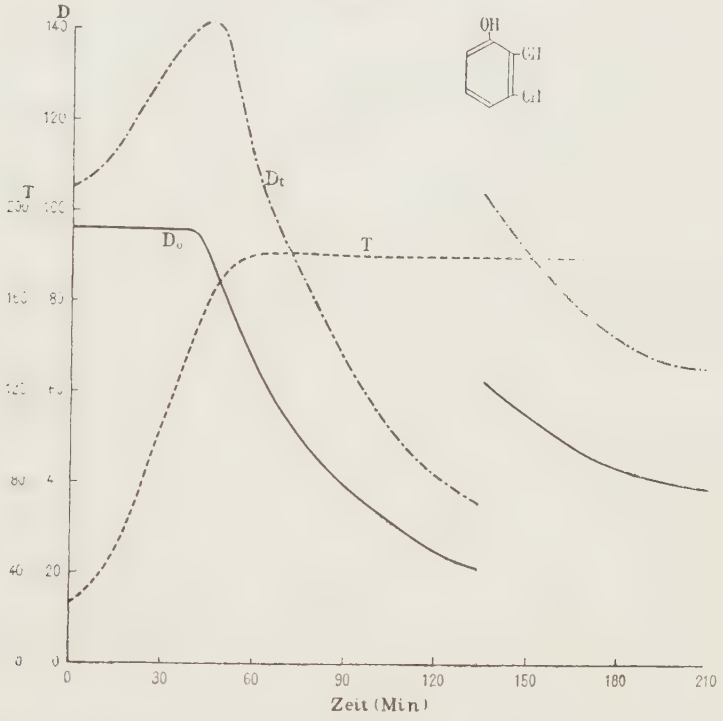
(B) Triphenol.

Bei der katalytischen Druckhydrierung des isomeren Diphenols bin ich zu dem merkwürdigen Ergebnisse gelangt, dass das meta-Isomer —das Resorcin— eine reduktive Eliminierung seines Hydroxylradikals, welche stark der Desaminierung bei der analogen Anilinhydrierung ähnlich ist, erleidet. Ob nun diese katalytische Deshydroxylierung der in meta-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe spezifisch ist oder nicht, jedenfalls handelt es sich in dieser Reihe des Versuchs um die analoge Hydrierung des isomeren Triphenols—Pyrogallol-(1:2 : 3) und Phloroglucin-(1 : 3 : 5).

a) Pyrogallol-(1 : 2 : 3): Die Wasserstoffabsorption tritt bei etwa 140° ein, nach 2,5 stündiger Aufbewahrung bei 180° sind insgesamt 3,2 Moleküle Wasserstoff im Verhältnisse zu 1 Mol der Probe auf-

genommen (Fig. 4). Das ΔD-ΔZ-Maximum ist 1,5; die Hälfte der Probe wird in 40 Minuten nach Beginn der Hydrierung reduziert (s. Tabelle 2).

Fig. 4



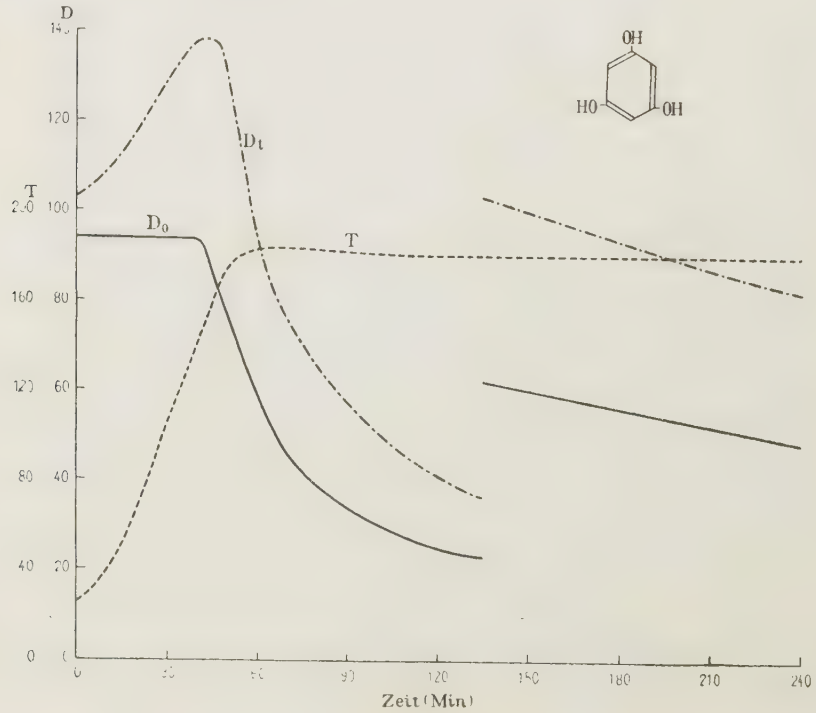
Das Hydriergut ist eine pechschwarze syrupöse Flüssigkeit (d_4^{25} = 1,144); sie liefert der Analyse nach: C = 53,7, H = 9,6 und O = 36,7% (berechnet für Cyclohexantriol $C_6H_{12}O_3$ ist C = 54,6, H = 9,1 und O = 36,3%). Den erhaltenen Werten und auch der absorbierten Wasserstoffmenge nach kann man im voraus vermuten, dass das Hydriergut nicht aus dem einheitlichen Cyclohexantriol-(1 : 2 : 3) besteht. Durch vorsichtige Behandlung nach dem in Tabelle 7 gegebenen Schema erhält man tatsächlich 55% Cyclohexantriol-(1 : 2 : 3) (Sdp. 160–180°/16 mm; Schmp. 144–145°), 21% Cyclohexandiol-(1 : 2) (Sdp. 220–250°) und 5% unverändertes Pyrogallol. Die Eigenschaften des Triols-(1 : 2 : 3) stimmen völlig mit denen des γ-Pyrogallits, das bereits von Lindemann und de Lange beschrieben wurde,[5] überein; und das Diol-(1:2), das stets als halbfeste Masse erhalten und aus den physikalischen Konstanten des Diacetats als 1 : 2-Verbindung erkannt wurde, dürfte

durch reduktive Eliminierung der einen der äusseren Hydroxylgruppen —und zwar derjenigen Gruppe, die sich in meta-Stellung befindet— des Pyrogallols entstanden sein, indem es natürlich ein Gemenge aus der stereomeren cis- und traus-Verbindung darstellt.

b) Phloroglucin-(1 : 3 : 5): Bei etwa 160° beginnt die Wasserstoffaufnahme und nach 3 Stunden langer Erschütterung bei 180° werden 2,9 Moleküle Wasserstoff für 1 Mol der Probe verbraucht. Das $\Delta D/\Delta Z$-Maximum ist 1,9 und 1/2 der Probe wird in 30 Minuten nach Beginn der Hydrierung reduziert (Fig. 5 und Tabelle 2).

Das gewonnene Hydrierprodukt stellt eine dünnbraune Flüssigkeit dar ($d_4^{25} = 1{,}096$; $n_D^{25} = 1{,}468$). Die Analysenzahlen weichen stark von der Formel $C_6H_{12}O_3$ ab. Durch vorsichtige Aufarbeitung (s. Tabelle 9) kann die Probe in 19% Cyclohexantriol-(1 : 3 : 5) (Schmp. 110–111°), 17% Cyclohexandiol-1 : 3 (Sdp. 241–245°; $d_4^{25} = 1{,}098$; $n_D^{25} = 1{,}482$), 14% Cyclohexanol (Sdp. 157–160°; $d_4^{25} = 0{,}945$; $n_D^{25} = 1{,}458$), 11% unreduziert bleibendes Phloroglucin und eine Substanz von un-

Fig. 5

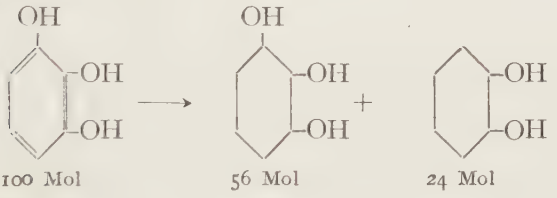


geklärter Konstitution (14%) eingeteilt werden. Das erhaltene Triol-(1 : 3 : 5) entspricht dem bereits von Lindemann und Baumann beschriebenen *α*-Phloroglucit.[6] Das Diol-1 : 3 ist mit dem durch Hydrierung des Resorcins gewonnenen Resorcit, welches natürlich ein Gemisch aus der stereoisomeren cis- und trans-Verbindung darstellt, identisch, wie dies auch aus den physikalischen Konstanten des Acetylderivats festgestellt werden kann. Da bei den Hydroxylgruppen des Phloroglucins gegenseitige meta-Stellung vorliegt, lässt das gleichzeitige Vorhandensein des Cyclohexanols und Resorcits im Hydriergut sich leicht analog der bereits für Resorcin und Pyrogallol wiederholt gegebenen Erklärung deuten.

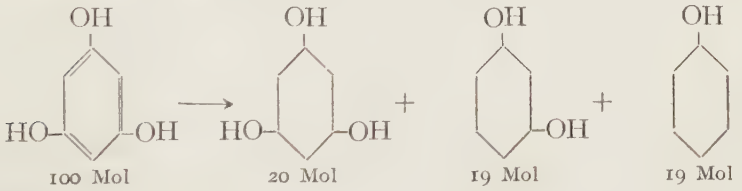
In Tabelle 4 findet sich der Reaktionsverlauf mit der molaren Ausbeute an den einzelnen Hydrierungsprodukte wiedergegeben.

Tabelle 4

Pyrogallol-(1 : 2 : 3)



Phloroglucin-(1 : 3 : 5)



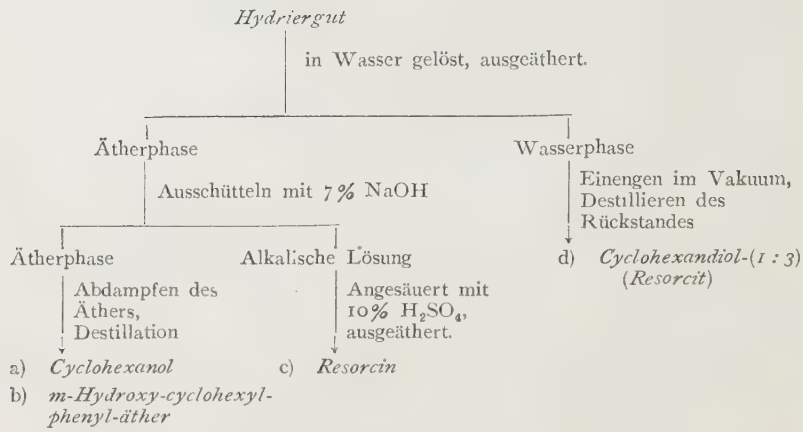
(IV) Versuchsteil.

(A) Hydrierungsprodukt.

1) Resorcin: Farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 42 g; $d_4^{25} = 1{,}0612$; $n_D^{25} = 1{,}4778$. 0,1459 g Substanz lieferten 0,3293 g CO_2 und 0,1402 g H_2O, woraus C = 61,62; H = 10,78% (ber. als $C_6H_{12}O_2$ C = 62,10, H = 10,30%) gewonnen wurde.

Durch Aufarbeitung des Hydrierguts nach dem in Tabelle 5 gezeigten Schema erhält man a) Cyclohexanol, b) m-Hydroxy-cyclohexylphenyl-äther, c) unverändert bleibendes Resorcin und d) Cyclohexandiol-1 : 3 (Resorcit).

Tabelle 5



Die Ausbeute und die physikalischen Eigenschaften der gewonnenen einzelnen Massen sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

m-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther: 0,1847 g Substanz gaben 0,5054 g CO_2 und 0,1600 g H_2O; daraus gef. C = 74,62, H = 9,70%. (ber. als $C_{12}H_{16}O_2$ C = 75,03, H = 8,34%).

Resorcit-diacetat: Dieses Derivat wird durch zweistündiges Kochen des Resorcits mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid und wenig geschmolzenem Natriumacetat gewonnen. Flüssigkeit vom Sdp. 133–134°/16 mm, $d_4^{25} = 1{,}0812$ und $n_D^{25} = 1{,}4483$ (MR = 49,56; $\Delta = +0{,}07$).

Tabelle 6

Substanz	Ausbeute		Sdp.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR
	g	%				
a) Cyclohexanol	8	19	158–161°	0,9461	1,4592	28,90 ($\Delta = -0{,}33$)
b) m-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther	3	7	$\frac{170–180°}{18mm}$	1,0893	1,5300	54,45 ($\Delta = -0{,}53$)
c) Resorcin	2	5				
d) Resorcit	20	48	240–245°	1,0951	1,4881	30,52 ($\Delta = -0{,}24$)

2) Brenzcatechin: Eine farblose, dickflüssige Substanz, die sich beim Stehen an der Luft dunkelviolett färbt und meistens erstarrt. Ausbeute 34 g; Schmp. 80–85°. 0,1201 g Substanz lieferten 0,2735 g CO_2 und 0,1034 g H_2O; davon war C = 62,10 und H = 9,63%.

Diese Substanz wird in Wasser gelöst, vom Katalysator befreit

und vorsichtig mit konz. Bleiessiglösung behandelt. Das ausgeschiedene Bleisalz des unreduzierten Brenzcatechins saugt man ab und beseitigt das überschüssige Blei im Filtrate mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Wenn die klare Lösung vom Bleisulfide im Vakuum eingeengt wird, so bleibt eine dünngelb gefärbte dickflüssige Masse zurück, die alsbald der Destillation unterworfen wird. Ausbeute 25 g (74%); Sdp. 222–227°; Schmp. 88–94°. Sie ist ihren physikalischen Konstanten nach wahrscheinlich ein Gemisch des stereomeren Brenzcatechits (Cyclohexandiol-1 : 2). Das Bleisalz des Brenzcatechins wird mit 10%-iger Schwefelsäure zersetzt und mit Äther das Diphenol ausgezogen. Ausbeute 4 g (12%); Sdp. 235–240°; Schmp. 100–102°.

Brenzcatechit-diacetat: Herstellung in derselben Weise wie beim Resorcit-diacetat. Sdp. 124–124,5°/16mm; $d_4^{25} = 1{,}0758$; $n_D^{25} = 1{,}4449$ (MR = 49,48; $\Delta = -0{,}01$).

3) Hydrochinon: Eine dünngelbe feste Substanz. Ausbeute 35 g; Schmp. 91–96°. 0,1379 g Substanz lieferten 0,3053 g CO_2 und 0,1358 g H_2O; davon war C = 60,40 und H = 11,02%. Die Ferrichloridreaktion des Hydrierguts fiel negativ aus.

Durch ein und dieselbe Aufarbeitung wie beim Resorcin erhält man Cyclohexanol (Ausbeute 0,8 g, 2%; Sdp. 159–162°; $d_4^{25} = 0{,}9453$; $n_D^{25} = 1{,}4585$; MR = 28,89, $\Delta = -0{,}34$) und Cyclohexandiol-1 : 4 (Chinit) (Ausbeute 33 g, 94%; Sdp. 245–246°; Schmp. 97–99°).

4) Pyrogallol: Ein pechschwarzer Syrup. Ausbeute 38 g; $d_4^{25} = 1{,}1439$. 0,1065 g Substanz lieferten 0,2095 g CO_2 und 0,0910 g H_2O; davon war C = 53,69 und H = 9,56%.

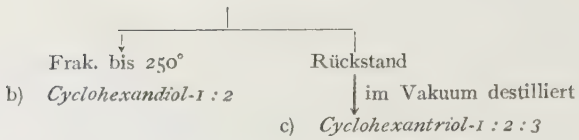
Nach dem in Tabelle 7 angegebenen Schema erhält man a) Pyrogallol, b) Cyclohexandiol-1 : 2 (Brenzcatechit) und c) Cyclohexantriol-(1 : 2 : 3) (Pyrogallit).

Tabelle 7

Hydriergut
In Wasser gelöst, mit konz. Bleiessig behandelt.

Niederschlag
mit 10% H_2SO_4 zersetzt, ausgeäthert.
a) *Pyrogallol*

Filtrat
Fällung von Blei als PbS mittels H_2S.
Filtrat
Einengen im Vakuum, Destillation.



a) ist eine schwarzbraune Substanz, die verdünnte wässrige Lösung derselben färbt sich mit Ätznatron schwarzbraun und gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung; b) stellt eine halbfeste Masse dar, die hauptsächlich zwischen 220° und 240° siedet. Die physikalische Konstante des Acetylderivats (b) stimmt völlig mit der des Cyclohexandiol-1 : 2-diacetats überein.

Die Werte der einzelnen Substanzen finden sich ausführlich in Tabelle 8.

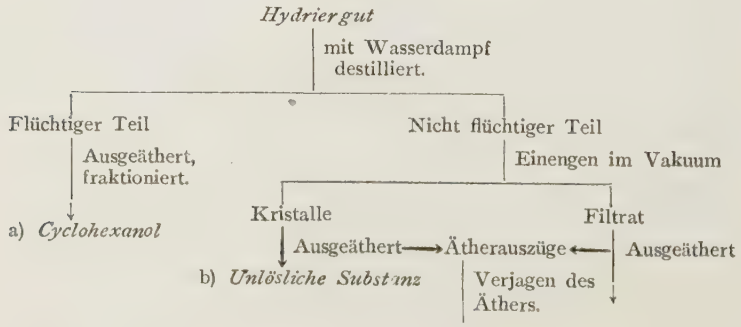
Tabelle 8

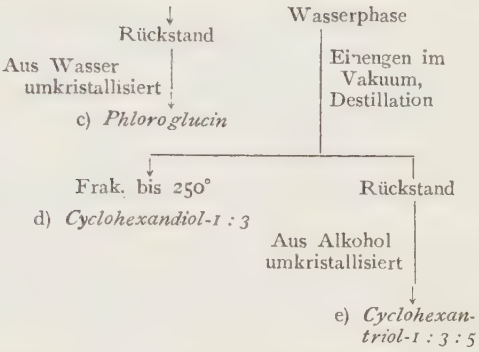
Substanz	Ausbeute		Sdp.	Schmp.	Acetylderivat			
	g	%			Sdp.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR
a) Pyrogallol	2	5	—	—	—	—	—	—
b) Cyclohexandiol-1 : 2	8	21	220–250°	—	124–126° / 16mm	1,0770	1,4462	49,52 (Δ = +0,03)
c) Cyclohexantriol-1 : 2 : 3	21	55	160–180° / 16mm	144–145°	168–171° / 15mm	1,1466	1,4505	60,53 (Δ = +0,15)

5) Phloroglucin: Dünnbraune syrupöse Flüssigkeit. Ausbeute 36 g; $d_4^{25} = 1{,}0955$; $n_D^{25} = 1{,}4676$. 0,1112 g Substanz gaben 0,1958 g CO_2 und 0,0960 g H_2O; daraus C = 48,70 und H = 9,50%.

Durch Behandlung nach dem in Tabelle 9 gezeigten Schema erhält man 5 Substanzen; nämlich a) Cyclohexanol, b) eine Substanz von unbekannter Konstitution, c) Phloroglucin, d) Cyclohexandiol-1 : 3 (Resorcit) und e) Cyclohexantriol-1 : 3 : 5 (Phloroglucit).

Tabelle 9





Substanz b), deren Konstitution nicht völlig geklärt ist, zeigt sich in Wasser sowie Äther schwer löslich, löst sich dagegen leicht in heissem Weingeist. Durch Umlösen aus wässrigem Alkohol erhält man farblose blättchenartige Kristalle, die bei etwa 260° unter Zersetzung schmelzen. In dem Stoffe findet sich offenbar die phenolische Hydroxylgruppe vor, die mittels der Ferrichloridreaktion nachweisbar ist. 0,1114 g Substanz liefern 0,2528 g CO_2 und 0,0483 g H_2O; daraus C = 60,30 und H = 4,72%. Substanz d) ist ein Syrup, der meistens zwischen 240° und 250° übergeht und als Cyclohexandiol-1 : 3 aus den physikalischen Konstanten des Diacetylderivats erkannt wird.

Ausbeute und Eigenschaften der einzelnen Massen sind in Tabelle 10 und 11 wiedergegeben.

Tabelle 10

Substanz	Ausbeute g	Ausbeute %	Sdp.	Schmp.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR
a) Cyclohexanol	5	14	157–160°	—	0,9448	1,4580	28,88 ($\Delta = -0,35$)
b) In Äther unlösliche Substanz	5	14	—	260° (Unter Zersetz.)	—	—	—
c) Phloroglucin	4	11	—	110–115° (Hydrat) 210–213° (H_2O-frei)	—	—	—
d) Resorcit	6	17	241–245°	—	1,0977	1,4821	30,32 ($\Delta = -0,44$)
e) Phloroglucit	7	19	—	110–111°	—	—	

Tabelle 11

Acetylderivat des	Sdp.	d_4^{25}	n_D^{25}	MR
Resorcits	133–134°/16mm	1,0817	1,4487	49,57 ($\Delta = +0,08$)
Phloroglucits	181–184°/15mm	1,1539	1,4538	60,52 ($\Delta = +0,14$)

B) Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Um die Reinheit der aus Diphenol erhaltenen drei Cyclohexandiole festzustellen, habe ich die Hydroxylgruppe nach der Methode von Wolff[7] bestimmt (Tabelle 12).

Tabelle 12

Cyclohexandiol-	Probe (g)	Gebundene Essigsäure (g)		Hydroxylzahl
		gef.	ber.	
1 : 2	0,3606	0,368	0,373	1,97
1 : 3	0,4290	0,430	0,444	1,94
1 : 4	0,4172	0,429	0,432	1,99

Aus obigen Daten erkennt man eine genaue Übereinstimmung zwischen der gefundenen und berechneten Hydroxylmenge innerhalb der anzuerkennenden Fehlergrenzen.

C) Erhitzungsversuch des Resorcits und Chinits unter Wasserstoffdruck.

Resorcit und Chinit werden für sich mit reduziertem Nickel und Wasserstoff unter den aus Tabelle 13 ersichtlichen Versuchsbedingungen bei 180° aufbewahrt.

Tabelle 13

Diol-	Probe (g)	Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	Anfänglicher H-Druck bei 0°	Maximaler H_2-Druck bei 180°	Erhitzungsdauer (Min.)
1 : 3	22	2,2	66	103	180
1 : 4	21	2,2	63	100	180

Ausbeute und physikalische Konstanten der erhitzten Probe sind wie folgt:

Diol-1 : 3 : Glykol (Sdp. 241–244°) 19 g und eine Spur von öliger Flüssigkeit ($n_D^{25} = 1{,}4654$) 0,3 g.

Diol-1 : 4 : Glykol (Sdp. 244–245°; Schmp. 100°) 19 g.

(V) Schlussfolgerung.

Aus den Versuchsdaten, die bei der katalytischen Druckhydrierung des isomeren Diphenols und Triphenols mit Nickel und Wasserstoff bei 180° gewonnen wurden, möchte ich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Hydriergeschwindigkeit des Benzolkerns, die man aus dem maximalen Wert des absorbierten Wasserstoffdrucks pro Minute

($\Delta D/\Delta Z$) berechnet, wird ziemlich stark durch die Lage der am Kerne substituierten Hydroxylgruppe beeinflusst. Von den drei isomeren Diphenolen bildet sie sich nämlich die grösste bei dem meta-Derivat, darauf folgt das para- und endlich das ortho-Isomer. Diese Befunde entsprechen interessanterweise den Versuchsergebnissen bei der analogen katalytischen Druckhydrierung der isomeren Oxybenzoesäure und des Kresols.

2) Wie man bei der Hydrierung des Resorcins—meta-Diphenol—beobachtet hat, wird das in meta-Stellung befindliche Hydroxylradikal ziemlich leicht unter Bildung von Cyclohexanol und meta-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-äther katalytisch eliminiert. Solch eine reduktive Dehydroxylierung, die unter denselben Bedingungen beim ortho- sowie para-Isomer nicht stattfindet und daher als spezifisch für das meta-Derivat betrachtet werden kann, möchte ich auf eine lockerere Bindung des meta-Hydroxyls im Vergleiche zu der des Hydroxyls in ortho- sowie para-Stellung zurückführen. Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich in bequemer Weise bei der Hydrierung des Triphenols unter denselben Bedingungen demonstrieren.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, möchte ich an dieser Stelle füri hre sehr freundliche Unterstützung und Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank sagen.

Aus dem Biochemischen und Anatomischen
Institut der Kaiserlichen Universität
zu Kyoto.

Literatur.

1) Fujita: Diese "Memoires" Serie A.
2) Sabatier, Mailhe: Compt. rend., **146** (1908), 1195.
Senderens, Aboulenc: ebenda., **173** (1921), 1366.
Lindemann, Baumann: Ann., **477** (1930), 78.
Adkins, Covert: J. phys. Chem., **35** (1931), 1681.
3) Brunel: Compt. rend., **136** (1903), 383; **137** (1903), 63.
Sabatier, Mailhe: a. a. O.
Leroux: Compt. rend., **148** (1909), 933.
Ipatieff, Lugowig: Chem. Zentr., II (1914), 1267.
Boeseken, van Giffen: Rec. trav. chim., **39** (1920), 183.
Senderens, Aboulenc: a. a. O.
Uspenski, Turin: Chem. Zentr., III (1923), 754.
Adkins, Cramer: J. Am. Chem. Soc., **52** (1930) 4349.
Covert, Connor, Adkins: ebenda., **54** (1932), 1651.

Amatatsu: J. Chem. Soc. (Japan)., **52** (1931), 585.
4) Palfray, Sabetay: Bull. soc. chim., **43** (1928), 898.
Palfray, Rothstein: ebenda., **43** (1928), 1122.
5) Sabatier, Mailhe: a. a. O.
Brunel: Compt. rend., **150** (1910), 986.
Senderens, Aboulenc: ebenda., **174** (1922), 616.
Lindemann, de Lange: Ann., **483** (1930), 31.
6) Sabatier, Mailhe: a. a. O.
Senderens, Aboulenc: a. a. O.
Lindemann, Baumann: a. a. O.
7) Hans Meyer: "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", 5. Aufl., 332, Berlin (1931).

Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur

(III) Hydrierung des isomeren Aminophenols

von

Shinzaburo Fujita

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

In den früheren Mitteilungen[1] über die katalytische Überdruckhydrierung des Benzols und seines Abkömmlings mit reduziertem Nickel und Wasserstoff habe ich die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, dass das Anilin—ein Aminoderivat des Benzols—unvergleichlich schwerer als das Benzol selbst reduzierbar ist und auch neben der Bildung der normalen Hexahydroverbindung, dem Cyclohexylamin, zum Teil durch katalytische Desaminierung in Dicyclohexylamin umgewandelt wird. Im Gegensatz zur Aminogruppe wird einerseits die analoge Hydrierung des Benzolkerns durch das an demselben Kerne substituierte Hydroxylradikal stark befördert und anderseits die in meta-Stellung befindliche Hydroxylgruppe sehr leicht katalytisch eliminiert. Daher lässt sich interessanterweise voraussagen, auf welche Weise die katalytische Hydrierung des isomeren Aminophenols, welches als ein Amino- und auch Hydroxylderivat des Benzols betrachtet werden kann, verläuft.

In den Versuchen dieser Abhandlung habe ich mich mit der analogen katalytischen Druckhydrierung des isomeren Aminophenols beschäftigt. Die gebrauchte Probe wird im voraus durch katalytische Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung hergestellt.[2] Daneben hydriert man Phenol und Anilin als Kontrollprobe in analoger Weise. Vor jedem Versuch werden alle Proben durch Destillation (Phenol und Anilin) sowie Umkristallisation aus Weingeist (o- und p-Aminophenol) oder aus Wasser (m-Isomer) gereinigt. Die physikalischen Konstanten der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

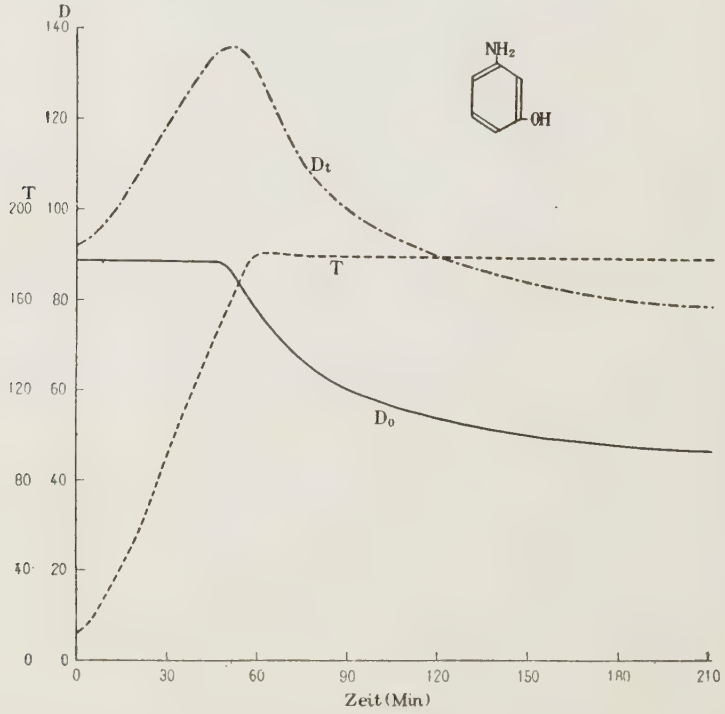
Die Hydrierung wird immer mit je 20 g der Probe, die zum gleichen Gewichtsteile in absolutem Alkohol gelöst wird, nach ein und demselben Verfahren ausgeführt, wie dies bereits in der ersten Mitteilung dieser Versuchsreihe beschrieben wurde.

Tabelle 1

	Aminophenol			Anilin	Phenol
	o–	m–	p–		
Sdp.	—	—	—	180–181°	180–181°
Schmp.	175°	123°	184–185° (Unter Zers.)	—	—
d_4^{25}	—	—	—	1,0197	—
n_D^{25}	—	—	—	1,5832	—

In Figur 1–5 ist der Reaktionsverlauf in den einzelnen Fällen aufgezeigt und in Tabelle 2 sind die Versuchsansätze und einige der gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.

Fig. 1

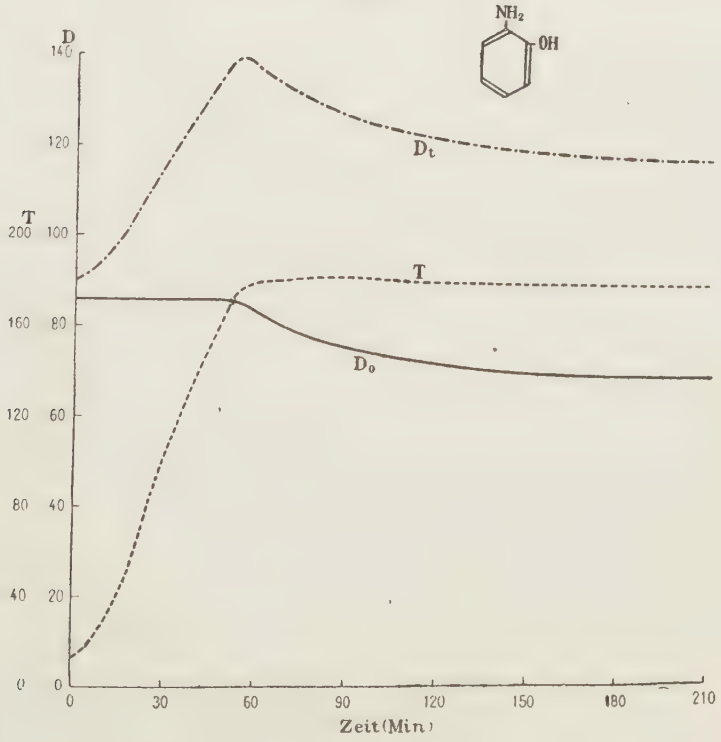


Jedes Hydriergut wird durch geeignete Aufarbeitung (s. Übersichtstabelle 5) in einzelne Hydrierungskomponenten geteilt, wobei man aus dem des m-Aminophenols merkwürdigerweise Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, m-Aminophenol, Cyclohexanol, m-Aminocylohexanol und daneben eine ziemlich grosse Menge Ammoniak erhält.

Tabelle 2

	Aminophenol			Anilin	Phenol
	o—	m—	p—		
Probe (g)	20	20	20	20	21
Katalysator als Nickelhydroxyd (g)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Anfänglicher H_2-Druck (0°)	86	88	88	86	89
Temperatur bei Beginn der Hydrierung	170°	140°	140°	170°	100°
$\Delta D/\Delta Z$-Maximum	0,27	0,80	0,80	0,33	2,30
Hydrierdauer der $\frac{1}{2}$-Probe (Min.)	—	30	45	—	15
Erschütterungsdauer des Autvklavs (Min.)	210	210	210	210	105
Reaktionstemperatur	180°	180°	180°	180°	180°
Absorbierte H_2-Menge im Verhältnisse zur 1 Mol-Probe (Mol)	1,4	2,8	2,8	1,1	3,0

Fig. 2

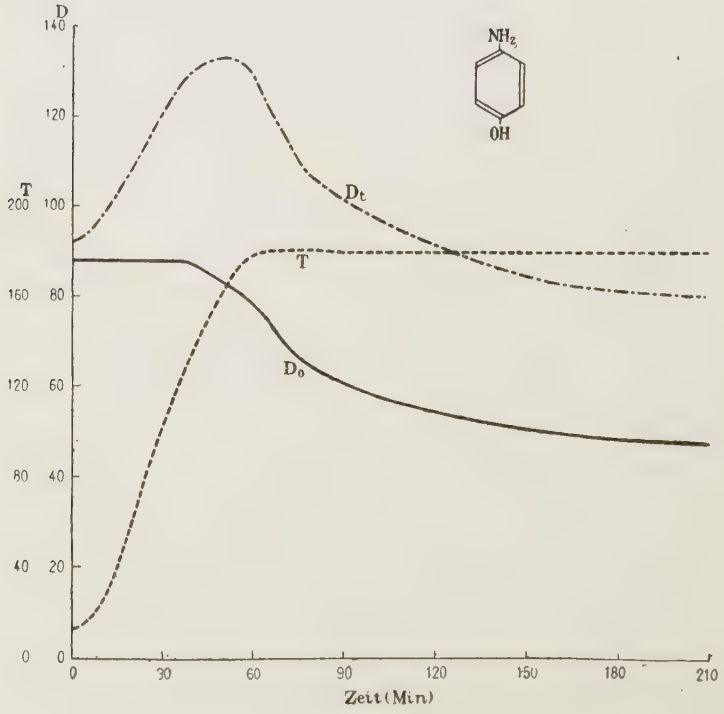


Das des o-sowie p-Isomers besteht aber ausschliesslich aus der entsprechenden Hexahydroverbindung und einer kleinen Menge Ammoniak. In Tabelle 3 habe ich die prozentuale und in Tabelle 4 die molare Ausbeute an Hydriergut in den einzelnen Fällen zusammengestellt.

Tabelle 3

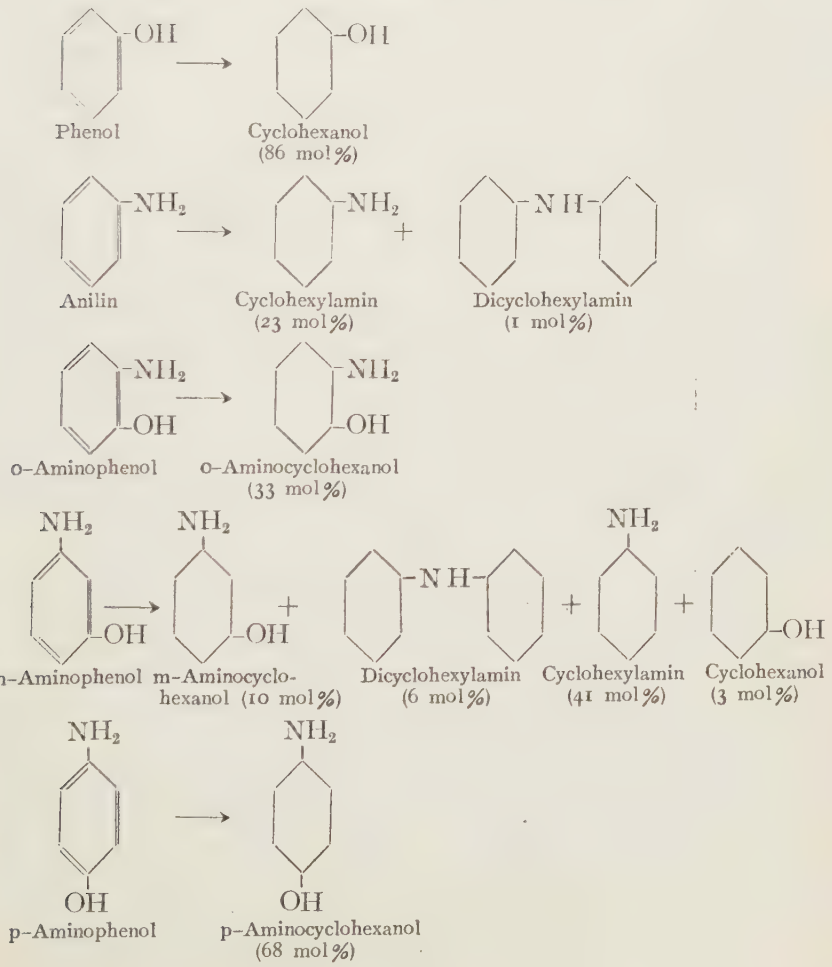
	Aminophenol			Anilin	Phenol
	o—	m—	p—		
Cyclohexanol	—	2,5	—	—	95,0
Cyclohexylamin	—	37,0	—	24,5	—
Dicyclohexylamin	—	9,5	—	2,5	—
Aminocyclohexanol	35,0	10,0	72,0	—	—
Unreduzierte Probe	25,0	12,5	5,0	58,0	—
Ammoniak	+	+++	+	++	—

Fig. 3



Wie aus obigen Versuchsresultaten ersichtlich ist, wird die aus dem $\Delta D/\Delta Z$-Maximum bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit des isomeren Aminophenols durch die gegenseitige Lage der Amino- und Hydroxylgruppe stark beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit des o-Isomers ist nämlich sehr viel kleiner als die des anderen Isomers. Der ebenfalls grosse Unterschied, der in bezug auf die Hydrierungsgeschwindigkeit und absorbierte Wasserstoffmenge zwischen dem Anilin und der meta- sowie para-Verbindung besteht, lässt sich wahrscheinlich auf das Vorhandensein der am Wasserstoff des Anilinmoleküls substituierten Hydroxylgruppe zurückführen. Zusammenfassend kann man auch auf Grund der Hydrierkurven behaupten, dass die kataly-

Tabelle 4



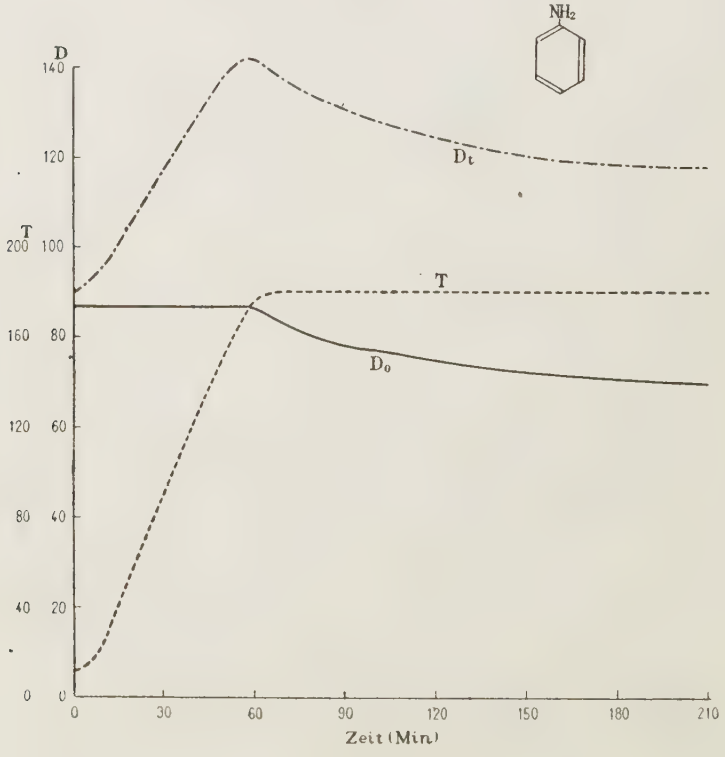
tische Druckhydrierung des Aminophenols unter den genannten Versuchsbedingungen als die eines Phenolderivats zu betrachten ist; und zwar sind das o-Isomer dem Anilin und das m- und p-Derivat dem Phenol ähnlich. Aus den Hydrierungsprodukten lässt sich jedoch anderseits ebenfalls schliessen, dass die reduktive Reduktion des m-Isomers in analoger Weise wie die des Anilins verläuft. Durch katalytische Desaminierung und Deshydroxylierung ergeben sich nämlich ziemlich grosse Mengen Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Ammoniak.

Wie aus der molaren Ausbeute der Hydrierungskomponente des m-Aminophenols ersichtlich ist, wird die Deshydroxylierung — verglichen mit der des m-Diphenols (Resorcin) — vermutlich durch das vorhandene Aminoradikal im positiven Sinne beeinflusst; und die Mengenverhältnisse zwischen Deshydroxylierung und Desaminierung sind etwa $(41+6):(3+6)=5:1$. Daher ist anzunehmen, dass die Bindungskraft zwischen $\rightarrow C\text{–}OH$ schwächer als $\rightarrow C\text{–}NH_2$ unter den genannten Versuchsbedingungen ist.

Versuchsteil

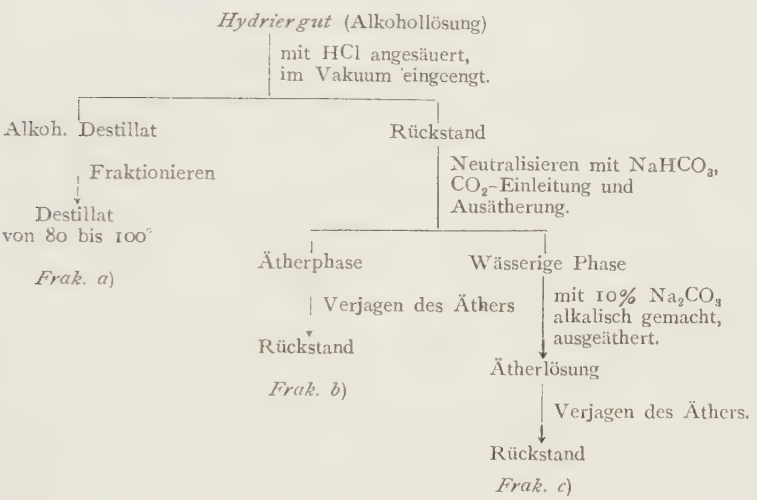
A) m-Aminophenol: Dünne rotbraune Lösung, die stark nach

Fig. 4



Ammoniak riecht. Unter Berücksichtigung der Eigenschaft, dass das cyclische Amin sich leicht mit Kohlensäure einem in Äther schwer löslichen Salze verbindet, arbeitet man das gewonnene Hydriergut in erster Linie nach dem in Übersichtstabelle 5 gegebenen Schema auf und erhält 3 Fraktionen a), b) und c).*

Tabelle 5



Frak. a): Durch vorsichtige Rektifizierung des alkoholischen Destillats erhält man zunächst den Alkohol bis 80° und dann ein mit öliger Flüssigkeit vermengtes Destillat bis 100°. Die letztere Fraktion wird mit Calciumchlorid gesättigt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach Verjagen des Lösungsmittels bleibt eine ölige Masse zurück, die durch Destillation als Cyclohexanol erwiesen wird.

Aus der Fraktion b) erhält man durch fraktionierte Destillation im Vakuum Dicyclohexylamin und unverändert bleibendes m-Aminophenol.

Die Fraktion c) ergibt Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und m-Aminocyclohexanol ;[3] und zwar werden die beiden erstgenannten Amine durch Destillation erhalten. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt, im Vakuum bis zum Trocknen eingeengt und dann mit absolutem Alkohol extrahiert. Beim Verdampfen des Weingeists bleibt eine dünnbraune Masse zurück, die sehr hygroskopisch ist und keinen bestimmten Schmelzpunkt aufweist. Sie

* Das Hydriergut des anderen Isomers und auch des Anilins wird ganz in der gleichen Weise aufgearbeitet.

wird aber mittels Salzsäurebestimmung nach der Methode von Liebig[4] als das Hydrochlorid des m-Aminocyclohexanols erwiesen.

Ausbeute, physikalische Eigenschaften und Analysenwerte der einzelnen Stoffe finden sich in Tabelle 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6

Frak.	Substanz	Sdp.	Schmp.	d_4^{25}	n_D^{25}	Ausbeute	
						g	%
a)	Cyclohexanol	159–160°	—	0,9447	1,4631	0,5	2,5
b) 1.	Dicyclohexylamin	100–150°/50mm	—	0,9183	1,4883	1,5	7,5
b) 2.	m-Aminophenol	170–175°/17mm	118°	—	—	2,5	12,5
c) 1.	Cyclohexylamin	130–140°	—	0,8643	1,4548	7,4	37,0
c) 2.	Dicyclohexylamin	245–250°	—	—	1,4870	0,4	2,0
c) 3.	m-Aminocyclohexanol	—	—	—	—	2,0	10,0

Tabelle 7

Salzsäurebestimmung des Hydrochlorids

Hydrochlorid des	Schmp.	Probe (g)	AgCl (g)	HCl (%)	
				gef.	ber.
Cyclohexylamins	204–205°	0,1624	0,1713	26,85	26,94
Dicyclohexylamins	—	0,1180	0,0772	16,65	16,78
	—	0,0854	0,0560	16,69	„
m-Aminocyclohexanols	—	0,1740	0,1622	23,70	24,10
m-Aminophenols	226–228°	0,1087	0,1081	25,35	25,10

B) o-Aminophenol: Dünngelbbraune Lösung, nach Ammoniak riechend. Mittels des ganz gleichen bereits beim m-Derivat beschriebenen Verfahrens gewinnt man aus der Fraktion b) in Tabelle 5 o-Aminophenol (Ausbeute 5 g, 25%; Schmp. 173–175°; Schmp. des Hydrochlorids 207°) und aus der Fraktion c) o-Aminocyclohexanol (Ausbeute 7,0 g, 35%; Sdp. 255–265°; Schmp. 160–163°; Schmp. des Hydrochlorids 200–202).[5]

Salzsäurebestimmung des Hydrochlorids nach Liebig.

o-Aminophenol: 0,1517 g Substanz geben 0,1491 g AgCl

gef. HCl = 25,00%

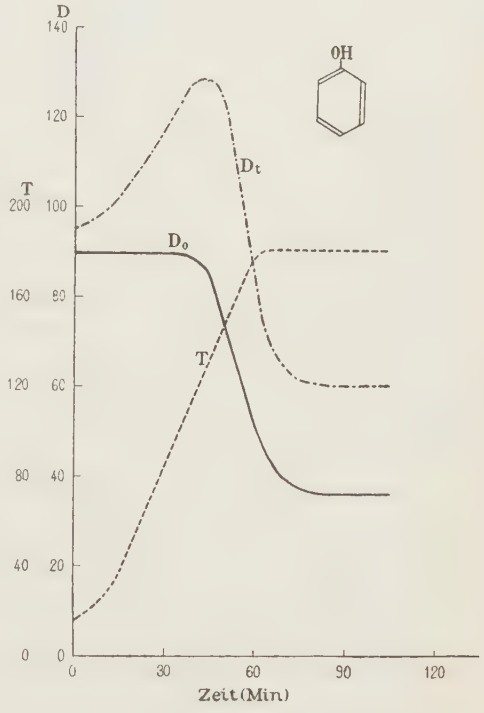
ber. HCl = 25,10% (als $C_6H_7ON.HCl$)

o-Aminocyclohexanol:

0,1528 g Substanz liefern 0,1435 g AgCl
0,1446 " " " 0,1365 " "
gef. HCl=23,90; 24,00%
ber. HCl=24,10% (als $C_6H_{13}ON$. HCl)

C) p-Aminophenol: Das Hydriergut stellt eine fast farblose Lösung dar. Die Ammoniakbildung findet in verhältnismässig geringerem Masse statt als die des m- sowie o-Derivats. Aus der Fraktion b) wird die unreduzierte Probe gewonnen (Ausbeute 1,0 g, 5%; Schmp. 180-183°). Aus der Fraktion c) wird p-Aminocyclohexanol in analoger Weise wie beim m-Isomer in Gestalt seines Hydrochlorids isoliert. Dieses Salz ist aschfarben und stark hygroskopisch. Bei der freien Base beträgt die Ausbeute 14,3 g (72%).

Fig. 5



Hydrochlorid:

0,1483 g Substanz lieferten 0,1416 g AgCl
0,3420 g Substanz lieferten 0,3215 g AgCl
gef. HCl=24,30; 23,90%.
ber. HCl=24,10% (als $C_6H_{13}ON$. HCl)

Doppelsalz mit Platinhydrochlorid:[6]

0,1494 g Substanz gaben 0,0447 g Pt.
gef. Pt=29,90%
ber. Pt=30,47% (als 2C6H13ON. 2HCl. $PtCl_4$)

D) Anilin: Eine schwach rotbraun gefärbte Lösung, stark nach Ammoniak riechend. Aus der Fraktion b) erhält man Dicyclohexylamin (Ausbeute 0,5 g, 2,5%; Sdp. 130–135°/50mm; $d_4^{25}=0{,}9204$;

$n_D^{25} = 1{,}4889$) und Anilin (Ausbeute 11,6 g, 58% ; Sdp. 179–185°; $d_4^{25} = 1{,}0180$; $n_D^{25} = 1{,}5791$). Die Fraktion c) ergibt 4,9 g (24,5%) Cyclohexylamin (Sdp. 130–140° ; $d_4^{25} = 0{,}8620$; $n_D^{25} = 1{,}4561$).

Der Salzsäuregehalt des genannten Cycloaminhydrochlorids wird mittels der folgenden Ergebnisse bestimmt.

Cyclohexylaminhydrochlorid :

0,1000 g Substanz gibt 0,1046 g AgCl

gef. HCl = 26,61%

ber. HCl = 26,95% (als $C_6H_{13}N$. HCl)

Dicyclohexylaminhydrochlorid :

0,0896 g Substanz lieferten 0,0578 g AgCl

gef. HCl = 16,42%

ber. HCl = 16,78% (als $C_{12}H_{23}N$. HCl)

E) Phenol : Eine wasserhelle Lösung. Durch vorsichtige Destillation erhält man Cyclohexanol (Ausbeute 19 g, 95% ; Sdp. 160–161°; $d_4^{25} = 0{,}9448$; $n_D^{25} = 1{,}4626$; MR = 29,11, $\Delta = -0{,}12$). Die Ferrichloridreaktion der erhaltenen Probe fiel negativ aus.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, welche durch sachkundige Bemerkungen und Ratschläge das Werk gefördert haben, sage ich auch hier meinen herzlichen Dank.

Aus dem Biochemischen und Anatomischen
Institut der Kaiserlichen Universität
zu Kyoto.

Literatur.

1) Fujita : Diese Memoiren. S. 5, 11.
2) Fujita : ebenda., S. 37.
3) Sabatier, Senderens : Compt. rend., **138** (1904), 457.
Wallach : Ann., **343** (1905), 46.
Ipatieff : Ber., **41** (1908), 991.
4) Hans Meyer : "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen" 5. Aufl. 133, Berlin (1931).
5) Brunel : Compt. rend., **137** (1903), 199.
6) Noyes, Ballard : Ber., **27** (1894), 1450.

Katalytische Druckhydrierung des Nitrophenols bei höherer Temperatur

von

Shinzaburo Fujita

(Eingegangen am 24ten März, 1941)

(I) Einleitung. Nach Sabatier[1] gelangt man bei der katalytischen Hydrierung von aromatischen Nitroderivate des Benzols sowie Naphthalins mit reduziertem Nickel und Wasserstoff im allgemeinen zu den entsprechenden Aminoverbindungen, wenn man die Reaktionstemperatur auf etwa 200° bis 300° reguliert. Arbeitet man jedoch die analoge Hydrierung unter hohem Wasserstoffdrucke auf,[2] so tritt die Reduktion bei verhältnismässig niedrigerer Temperatur sehr viel rascher auf, besonders leicht durch Anwendung von Äther sowie Alkohol als Lösungsmittel.[3]

In vorliegender Mitteilung handelt es sich um die katalytische Druckhydrierung des isomeren Nitrophenols und des als Kontrollprobe gebrauchten Nitrobenzols mit reduziertem Nickel und Wasserstoff bei 100° durch Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel. Der Endzweck dieser Untersuchung liegt jedoch in der Bestätigung der Reduktionsgeschwindigkeit, nämlich des Reduzierbarkeitsverhältnisses der genannten Nitroverbindung.

(II) Probe. (A) Nitrophenol: Die von der Firma E. Merck oder Scher. Kaulbaum gelieferten Proben wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist gereinigt. (B) Nitrobenzol: Das käufliche Präparat wurde erstens mit 5%iger Natronlauge, dann mit Wasser völlig gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Die physikalischen Konstanten der einzelnen Proben sind zusammen in Tabelle 1 wiedergegeben.

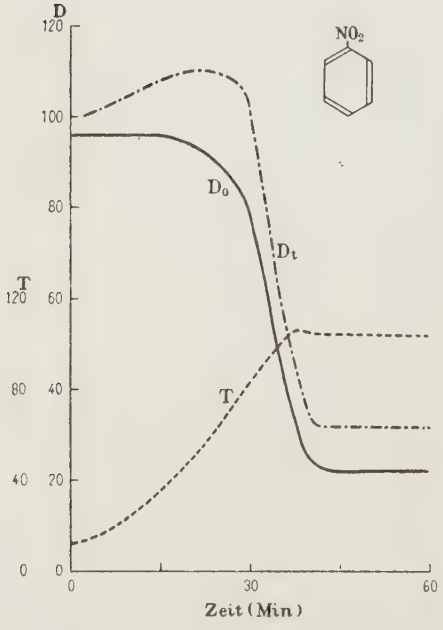
(III) Katalytische Hydrierung. Als Reduktionsgefäss diente ein aus Nichrom-Stahl gefertigter Schüttelautoklav von 274 ccm Inhalt. Zu jedem Versuchsansatz wurden 30 g der Probe, die in der gleichen Menge von absolutem Alkohol gelöst worden war, mit reduziertem Nickel, das man vorläufig aus 1/10 der Probe entsprechendem Nickel-

Tabelle 1

	Nitrophenol			Nitrobenzol
	o—	m—	p—	
Schmp.	45°	96°	112–113°	—
Sdp.	—	—	—	208°
d_4^{25}	—	—	—	1,1989
n_D^{25}	—	—	—	1,5495

hydroxyd durch Reduktion mit Wasserstoff bei 300° hergestellt hatte, eingeschlossen. Der Autoklav, in dem die Luft durch Wasserstoff völlig verdrängt war, wurde schliesslich mit demselben Gas bis zu einem Druck von etwa 90 Atm. gefüllt, von aussen erhitzt und zugleich die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Das Schütteln während der Hydrierung geschah durchschnittlich einmal pro Sekunde.

Fig. 1.



Um die Reduktionsgeschwindigkeit möglichst genau zu messen, wurde der Druck im Gefässe jede 5 Minuten mittels eines zugehörigen Manometers gemessen und daraus der absorbierte Wasserstoffdruck pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$) bestimmt.

(A) Nitrobenzol: Von etwa 45° an beginnt die Wasserstoffaufnahme, die gegen 90° sehr lebhaft wird. Nach 30 Minuten langer Aufbewahrung bei 100° hört die Wasserstoffabsorption völlig auf. Die verbrauchte Wasserstoffmenge beträgt 3 Mol im Verhältnis zu 1 Mol der Probe (Fig, 1).

Was den Wert $\Delta D/\Delta Z$ anbelangt, so steigt er stets mit der Zeit und der Temperaturerhöhung zugleich an, und zeigt seinen maximalen Wert (7,0) 15 Minuten nach dem Eintritt der Hydrierung. Gleichzeitig ist die Hälfte der Probe reduziert worden.

Das so gewonnene Reduktionsprodukt stellt eine braun gefärbte Lösung dar. Aus ihr erhält man durch vorsichtige fraktionierende Destillation 19,0 g (84,6 mol%) Anilin, das ausschliesslich zwischen 181–182° übergeht und bei dem $d_4^{25} = 1{,}0179$, $n_D^{25} = 1{,}5830$ war.

(B) Nitrophenol: In dem Hydrierungsversuche der drei Isomeren des Nitrophenols arbeitet man nach ganz analoger Weise wie beim Nitrobenzol (s. Fig. 2, 3 und 4). Die erhaltenen Versuchsdaten sind zusammenfassend mit denen des Nitrobenzols in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	Nitrophenol			Nitrobenzol
	o–	m–	p–	
Anfänglicher H_2-Druck (0°)	92	96	94	96
Temperatur bei Beginn der Hydrierung	30°	45°	35°	45°
Zeitdauer vom Hydriereintritt bis zum maximalen $\Delta D/\Delta Z$-Wert(Min.)	7	15	30	15
$\Delta D/\Delta Z$-Maximum	6,0	4,6	2,0	7,0
Reduktionsdauer der ½-Probe (Min.)	10	15	35	15
Schüttlungsdauer (Min.)	60	60	75	60
Absorbierte H_2-Menge im Verhältnis zu 1 Mol der Probe (Mol)	3,0	3,0	3,0	3,0

Auf Grund dieser Daten (Tabelle 2) lässt sich Folgendes sagen:

1) Unter allen Proben ist die Temperatur beim Hydrierungseintritt am niedrigsten für das o-Derivat (30°), darauf folgt das p-Derivat (35°) und dann das m-Isomer (45°).

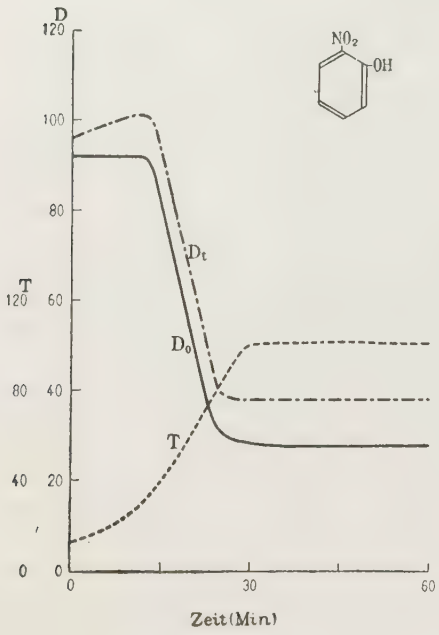
2) Dem $\Delta D/\Delta Z$-Maximum nach ergibt sich jedoch die Reihe o-(6,0) > m-(4,6) > p-(2,0); folglich ist die Reduktionsdauer der halben Probe, an Hand der Wasserstoffabsorptionskurve abgeschätzt, p-(35 Min.) > m-(15 Min.) > o-(10 Min.) und auch die Zeitdauer von dem Eintritt der Hydrierung an bis zur Erreichung des maximalen $\Delta D/\Delta Z$-Wertes p-(30 Min.) > m-(15 Min.) > o-(7 Min.).

3) Überdies stimmen die Daten für das m-Derivat, mit Ausnahme des maximalen $\Delta D/\Delta Z$-Wertes, im allgemeinen mit denselben des Nitrobenzols überein; doch weicht der Reaktionsverlauf des o- und p-Derivats von dem des m-Nitrophenols ab.

Jedes Hydriergut stellt eine dünnbraune oder braune Lösung dar. Ammoniak bildet sich daneben nicht. Aus der vom Katalysator be-

freiten Lösung wird das o- und p-Aminophenol sofort umkristallisiert, da diese Aminoverbindungen an der Luft schnell schwarzbraun werden. Doch scheidet sich das m-Derivat wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol nicht aus und ist auch an der Luft beständig. Die Lösung wird daher im Vakuum bis zur Trockenheit eingeengt und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert.

Fig. 2.



Ausbeute und Schmelzpunkt der einzelnen Aminoverbindungen sind wie folgt (Tabelle 3).

(IV) Versuchsteil. Das Hydrochlorid der einzelnen Aminophenole wurde nach der Methode von Liebig[4] bestimmt. Die Resultate der Analyse ebenso wie die Schmelzpunkte des Salzes sind zusammen in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 3

Aminophenol	Schmp.	Ausbeute	
		g	mol%
o—	174–175°	18,0	76,5
m—	123°	19,1	81,0
p—	183–184°	18,2	77,0

Tabelle 4

Aminophenol	Hydrochlorid			HCl (%)	
	Schmp.	Probe (g)	AgCl (g)	gef.	ber. als $C_6H_7ON.HCl$
o—	209°	0,1746	0,1720	25,05	25,10
m—	229°	0,1335	0,1310	24,97	„
p—	—	0,2004	0,1963	24,92	„

Fig. 3.

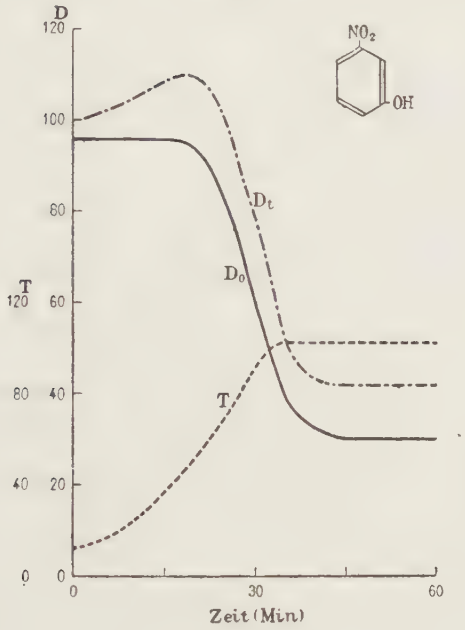
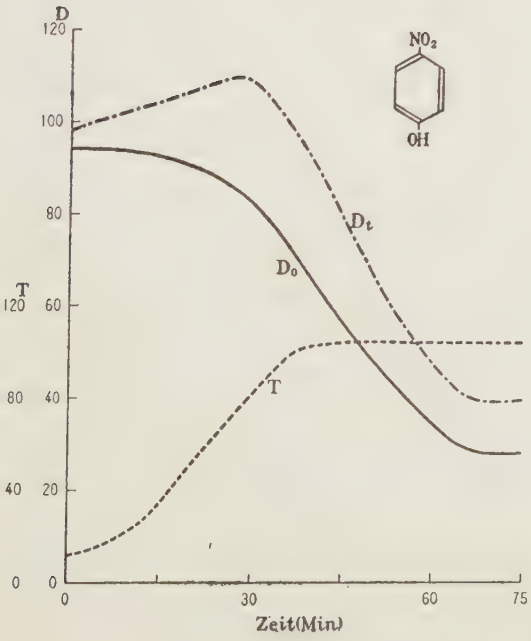


Fig. 4.



(V) Schlussfolgerung.

Aus den Versuchsdaten, die bei der katalytischen Druckhydrierung des isomeren Nitrophenols zum entsprechenden Aminoderivate in Alkohollösung mit reduziertem Nickel und Wasserstoff bei 100° erhalten werden, lassen sich die folgenden Einblicke gewinnen:

1) Die Reihenfolge der Reduktionsgeschwindigkeit, die in der Hauptsache aus dem maximalen absorbierten Druck des Wasserstoffs pro Minute ($\Delta D/\Delta Z$) bestimmt wird, ist o-(6,0) > m-(4,6) > p-(2,0). Sie verhält sich also interessanterweise umgekehrt wie der Wert des Dipolmoments, dessen Reihenfolge nach Donle und Gehrckens[5] als o-(3,1) < m-(3,9) < p-(5,0) festgestellt wurde.

2) Das $\Delta D/\Delta Z$-Maximum des isomeren Nitrophenols ist stets niedriger als das des Nitrobenzols, das unter ganz analogen Versuchsbedingungen reduziert wurde. Diesem Befunde nach ist es zweifellos denkbar, dass die Reduktion des Nitrophenols zum Aminoderivat ziemlich stark von der Hydroxylgruppe sowie auch von der Lage

abhängig ist. Der Einfluss des Hydroxyls macht sich nämlich verhältnismässig stärker gegenüber der o- sowie p-Nitroverbindung als gegenüber dem m-Derivat geltend.

3) Endlich möchte ich mit Sicherheit behaupten, dass sich auf Grund obiger Befunde eine neue Auffassung der molekularen Konstitution des Benzolkerns gewinnen lassen dürfte.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. S. Komatsu und Herrn Prof. Dr. S. Funaoka, danke ich hier herzlich für ihre freundliche Unterstützung und Förderung bei Ausführung dieser Arbeit.

Aus dem Biochemischen und Anatomischen
Institut der Kaiserlichen Universität
zu Kyoto.

Literatur.

1) Sabatier, Senderens: Compt. rend., **133** (1901), 321; **135** (1902) 226.
Mignonac: Bull. soc. chim., **7** (1910), 154, 270, 823.
Sabatier: "La catalyse en chimie organique", 140–142 (1920).
2) Poma, Pellegrini: Chem. Zentr., I (1926), 496, 497.
Komatsu, Amatatsu: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A, **13** (1930), 329.
3) I. G. Farbenindustrie, Akt. Ges.: Chem. Zentr., II (1927), 975.
Adkins, Connor: J. Am. Chem. Soc., **53** (1931), 1091.
Covert, Connor, Adkins: ebenda., **54** (1932), 1651.
Waldeland, Zartmann, Adkins: ebenda., **55** (1933), 4234.
4) Hans Meyer: "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", 5. Aufl., 332, Berlin (1931).
5) Donle, Gehrckens: Zs. physik. Chem., (B), **18** (1932), 316.; cit. auch den Appendix in "Trans. Faraday Soc." (1934).

Remarks on O. Zariski's Paper

By **Kôtaro Okugawa**

(Received April 18, 1941)

Let $\sum$ be a field of algebraic functions of $r(>0)$ independent variables over an arbitrary ground field K of characteristic zero.[1] Let V_r be a projective model of $\sum$ in an affine space S_n, whose generic point is $(\xi_1, \ldots, \xi_n)$, and $\mathfrak{o}=K[\xi_1, \ldots, \xi_n]$ the integral domain of all polynomials of $\xi_1, \ldots, \xi_n$ with coefficients from K. An s-dimensional (K-)irreducible subvariety V_s, defined by an s-dimensional prime $\mathfrak{o}$-ideal $\mathfrak{p}_s$, is called simple subvariety of V_r if in the quotient ring $\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_s}$ the ideal $\mathfrak{p}_s$ has just $r-s$ basis elements, i. e. if there exist $r-s$ $\mathfrak{o}$-elements $\eta_1, \ldots, \eta_{r-s}$ such that

$$\mathfrak{p}_s\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_s}=(\eta_1, \ldots, \eta_{r-s})\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_s}; \tag{1}$$

and $\eta_1, \ldots, \eta_{r-s}$ are said uniformizing parameters (u. p. s. in abbreviation) of $\mathfrak{p}_s$ (or of V_s). The condition (1) amounts to that $\mathfrak{p}_s$ is one of the isolated primary components of the $\mathfrak{o}$-ideal $(\eta_1, \ldots, \eta_{r-s})$. O. Zariski has recently proved the following theorem (O. Zariski [2], theorem 15), which is rather fundamental in the arithmetic theory of algebraic varieties:

THEOREM. *Let V_s be an s-dimensional $(0\leqq s<r)$ subvariety of V_r, $\mathfrak{p}_s$ the corresponding prime $\mathfrak{o}$-ideal. Let $\eta_1, \ldots, \eta_r$ be r elements of $\mathfrak{o}$, which are algebraically independent over K and such that $\mathfrak{o}$ depends integrally on $K[\eta_1, \ldots, \eta_r]$—$s$ of them, say $\eta_1, \ldots, \eta_s$, being algebraically independent over K mod. $\mathfrak{p}_s$. V_s is a simple subvariety of V_r and $f_1(\eta_1, \ldots, \eta_s\,;\ \eta_{s+1})$, $f_2(\eta_1, \ldots, \eta_s\,;\ \eta_{s+2})$, $\ldots$, $f_{r-s}(\eta_1, \ldots, \eta_s\,;\ \eta_r)$ are u. p. s. of V_s—$f_i(y_1, \ldots, y_s\,;\ z)$ being the irreducible polynomial in $K[y_1, \ldots, y_s, z]$[2] such that $f_i(\eta_1, \ldots, \eta_s\,;\ \eta_{s+i})\equiv 0\ (\mathfrak{p}_s)$—if and only if an element ω of $\mathfrak{o}$ exists and $G'_\omega(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ \omega)\not\equiv 0\ (\mathfrak{p}_s)$, where the polynomial $G(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ z)$ is the norm of $z-\omega$ with respect to the algebraic extension $\sum/K(\eta_1, \ldots, \eta_r)$.*

The proof of the theorem is reduced readily to that of the case $s=0$ (O. Zariski [2], theorem 11′)—we shall formulate this case in

1. The same results will be obtained if the ground field is not of characteristic zero but complete, and has infinitely meny elements.

2. $y_1, \ldots\ldots, y_s, z$ are indeterminates.

our theorem II below (p. 108). It seems after all troublesome for us to prove theorem II, in spite of its rather intuitive feature, but Zariski's proof might be somewhat roundabout. We are going to prove it more directly, by a slight change of the method of the ground field extension and following the plan of Zariski's proof which he has carried out in the case of algebraically closed ground field (Zariski [1], I §§ 6.8).

1. Before taking up the proof of theorem II, we must give some preliminary considerations concerning our new ground field extension. Let $R=K[x_1, \ldots, x_n]$ be the ring of K-polynomials of n independent indeterminates $x_1, \ldots, x_n$, $\bar{\mathfrak{p}}_r$ the r-dimensional prime ideal of R which defines V_r; $\xi_1, \ldots, \xi_n$ are looked on as the rest-class of $x_1, \ldots, x_n$ mod. $\mathfrak{p}_r$: $\mathfrak{o}=K[\xi_1, \ldots, \xi_n]=R/\bar{\mathfrak{p}}_r$. Let K^* be an algebraic closure of K and $R^*=K^*[x_1, \ldots, x_n]$. The ring $\mathfrak{o}^*=R^*/\bar{\mathfrak{p}}_rR^*$ of rest-classes modulo the extended ideal $\bar{\mathfrak{p}}_rR^*$ is, as usual, looked on as containing $\mathfrak{o}$ and K^*. Since it is well known (W. Krull [2], 16 (§ 3)) that $\bar{\mathfrak{p}}_rR^*$ splits into the intersection of all prime R^*-ideals (finite in number, say λ) which lie over $\bar{\mathfrak{p}}_r$—these ideals being necessarily r-dinensional and mutually K-conjugate—$\mathfrak{o}^*$ may have null-divisors. We call $\mathfrak{o}^*$ the ring obtained from $\mathfrak{o}$ by the ground field extension $K\rightarrow K^*$. $\mathfrak{o}^*$ is nothing but the ring obtained by the direct multiplication (Ringadjunction) of $\mathfrak{o}$ and K^* over K as carried on by E. Noether [1]; $\mathfrak{o}^*$ is contained in the ring $\sum^*=\sum\times K^*$—the direct product of $\sum$ and K^* over K—which would be readily proved to decompose into a direct sum of λ fields[1].

The K^*-irreducible (or absolutely irreducible) subvarieties of V_r correspond one-to-one to the prime $\mathfrak{o}^*$-ideals and by the homomorphic mapping of R^* onto $\mathfrak{o}^*=R^*/\bar{\mathfrak{p}}_rR^*$ these correspond again one-to-one to the prime R^*-ideals which contain $\bar{\mathfrak{p}}_rR^*$[2]. From the fact that t-dimensional ($0\leqq t<r$) prime R-ideal $\bar{\mathfrak{p}}_t(\supset\bar{\mathfrak{p}}_r)$ splits in R^* into the intersection $[\bar{\mathfrak{p}}_{t1}^*, \ldots, \bar{\mathfrak{p}}_{t\mu}^*]$ of the t-dimensional prime R^*-ideals $\bar{\mathfrak{p}}_{ti}^*$ ($\supset\bar{\mathfrak{p}}_rR^*$) which lie over $\bar{\mathfrak{p}}_t$ (Krull [2]), going over to restclasses mod. $\bar{\mathfrak{p}}_rR^*$, it follows that the t-dimensional prime $\mathfrak{o}$-ideal $\mathfrak{p}_t$ (corresponding to $\bar{\mathfrak{p}}_t$) splits in $\mathfrak{o}^*$ into the intersection $[\mathfrak{p}_{t1}^*, \ldots, \mathfrak{p}_{t\mu}^*]$ of the t-dimen-

1. We find no use of this decomposition of $\sum^*$ ihto a direct sum below in the course of this paper. We owe the use of our method of ground field extension to Mr. Prof. Y. Akizuki; here the author expresses his hearty thanks for his valuable advises.

2. In the following, ideals and elements of $\mathfrak{o}^*$ are to be denoted by letters with stars, while those of $\mathfrak{o}$ without stars.

sional prime $\mathfrak{o}^*$-ideals $\mathfrak{p}_{ti}^*$ (corresponding to $\bar{\mathfrak{p}}_{ti}^*$)—these prime $\mathfrak{o}^*$-ideals $\mathfrak{p}_{ti}^*$ over $\mathfrak{p}_t$ being necessarily mutually K-conjugate. This decomposition reflects the decomposition of the K-irreducible t-dimensional subvariety V_t (defined by $\mathfrak{p}_t$) into K^*-irreducible t-dimensional subvarieties $V_{t1}^*, \ldots, V_{t\mu}^*$ (defined by $\mathfrak{p}_{t1}^*, \ldots, \mathfrak{p}_{t\mu}^*$)[1].

2. Now a point $P^*(c_1^*, \ldots, c_n^*)$ $(c_1^* \in K^*)$ is called simple point of V_r if the corresponding zero-dimensional prime $\mathfrak{o}^*$-ideal $\mathfrak{p}^* = (\xi_1 - c_1^*, \ldots, \xi_n - c_n^*)$ has just r basis elements $\eta_1^*, \ldots, \eta_r^* (\in \mathfrak{o}^*)$ in the ring $\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}^*}^*$:

$$(2) \qquad \mathfrak{p}^* \mathfrak{o}_{\mathfrak{p}^*}^* = (\eta_1^*, \ldots, \eta_r^*) \mathfrak{o}_{\mathfrak{p}^*}^*,$$

where $\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}^*}^*$ is the quotient ring of $\mathfrak{p}^*$, i. e. the ring of all fractions $\sigma^*/\tau^* (\sigma^*, \tau^* \in \mathfrak{o}^*)$ whose denominators τ^* are non-null-divisors of $\mathfrak{o}^*$ not belonging to $\mathfrak{p}^*$. Elements $\eta_1^*, \ldots, \eta_r^*$ are said u. p. s. of $\mathfrak{p}^*$ (or at P^*). This definition of simple point of V_r would be the same as that of Zariski ([1], I § 2) but for the fact that in $\mathfrak{o}^*$ null-divisors may appear.

The zero-dimensional prime $\mathfrak{o}^*$-ideal $\mathfrak{p}^*$ corresponding to the simple point P^* has similar properties as those that are enumerated in §§ 2–4 of part I, Zariski [1]. These properties would be proved, following O. Zariski's plan, and in some parts even more neatly by going over to $\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}^*}^*$ and using the definition (2). One of them, of which we find use in the followings, is the power series expansion:

To any element σ^* of $\mathfrak{o}^*$ there corresponds uniquely a formal power series $\psi_0^* + \psi_1^* + \ldots\ldots + \psi_\lambda^* + \ldots$ of u. p. s. $\eta_1^*, \ldots, \eta_r^*$ such that

$$\sigma^* \equiv \psi_0^* + \psi_1^* + \ldots\ldots + \psi_\lambda^* \qquad ((\mathfrak{p}^*)^{\lambda+1}) \ (\lambda = 0, 1, 2, \ldots),^2$$

where ψ_λ^* is a form of degree λ of $\eta_1^*, \ldots, \eta_r^*$ with coefficients from K^*. However, in our case of $\mathfrak{o}^*$, it may happen that two different elements σ_1^*, σ_2^* have an equal expression $\psi_0^* + \psi_1^* \ldots\ldots + \psi_\lambda^* + \ldots\ldots$— this takes place only if $\sigma_1^* - \sigma_2^*$ is a null-divisor. Namely, since

$$\sigma_1^* \equiv \sigma_2^* \equiv \psi_0^* + \psi_1^* + \ldots\ldots + \psi_\lambda^* \qquad ((\mathfrak{p}^*)^{\lambda+1}) \ (\lambda = 0, 1, 2, \ldots),$$

$\sigma_1^* - \sigma_2^* \equiv 0$ $((\mathfrak{p}^*)^{\lambda+1})$ $(\lambda = 0, 1, 2, \ldots)$. As is well known, the intersection of all $(\mathfrak{p}^*)^{\lambda+1} (\lambda = 0, 1, 2, \ldots)$ is an isolated component ideal of the null-ideal (0) (Krull [1]), hence $\sigma_1^* - \sigma_2^*$ must be a null-divisor. We can also prove that the idea of the above defined "simple point P^*"

---

1. Similarly we see that a t-dimensional preper primary $\mathfrak{o}$-ideal $\mathfrak{q}_t$ (belonging to $\mathfrak{p}_t$) splits in $\mathfrak{o}^*$ into an intersection of proper primary $\mathfrak{o}^*$-ideals $\mathfrak{q}_{t1}^*, \ldots\ldots, \mathfrak{q}_{t\mu}^*$ (belonging to $\mathfrak{p}_{t1}^*, \ldots\ldots, \mathfrak{p}_{t\mu}^*$).

2. In the following, elements of K^* shall be denoted, in silence, by a^*, b^*, c^*, d^* with stars, elements of K by a, b etc. without stars.

3. In what follows we treat only zero-dimensional prime ideals, thus the indices to ideals do not indicate their dimensions.

is precisely identical with that of the simple point of V_r in the usual geometric sense, but we deem it unnecessary to prove it here in full detail.

3. Let $\mathfrak{p}$ be a zero-dimensional prime $\mathfrak{o}$-ideal and $\mathfrak{p}\mathfrak{o}^*=[\mathfrak{p}_1^*, \mathfrak{p}_2^*, \ldots, \mathfrak{p}_\mu^*]=\mathfrak{p}_1^*\mathfrak{p}_2^*\ldots\mathfrak{p}_\mu^*$ where $\mathfrak{p}_1^*, \ldots, \mathfrak{p}_\mu^*$ are the distinct zero-dimensional prime $\mathfrak{o}^*$-ideals which lie over $\mathfrak{p}$—these being mutually K-conjugate[3]. Let P be the "point" (i. e. the K-irreducible zero-dimensional subvariety) befined by $\mathfrak{p}$, and $P_1^*, \ldots, P_\mu^*$ the points, defined by $\mathfrak{p}_1^*, \ldots, \mathfrak{p}_\mu^*$, of which P consists. We propose:

THEOREM (I). *If P is simple, so are $P_1^*, \ldots, P_\mu^*$. Conversely, if $P_1^*, \ldots, P_\mu^*$ are simple, so is P.*

PROOF. a) Let P be simple with u, p. s. $\eta_1, \ldots, \eta_r$: $\mathfrak{p}\mathfrak{o}_\mathfrak{p}=(\eta_1, \ldots, \eta_r)\mathfrak{o}_\mathfrak{p}$. Multiplying K^* we get $\mathfrak{p}\mathfrak{o}_\mathfrak{p}^*=(\eta_1, \ldots, \eta_r)\mathfrak{o}_\mathfrak{p}^*$ where $\mathfrak{o}_\mathfrak{p}^*=\mathfrak{o}_\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{o}^*$. Since $\mathfrak{p}\mathfrak{o}_\mathfrak{p}^*=\mathfrak{p}_1^*\ldots\mathfrak{p}_\mu^*\mathfrak{o}_\mathfrak{p}^*$, going over to the quotient ring $\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}^*_i}^*$ we arrive at the desired results: $\mathfrak{p}_i^*\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_i}^*=(\eta_1, \ldots, \eta_r)\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_i}^*$, i. e. P_i^* is a simple point of V_r $(i=1, \ldots, \mu)$.

b) *The second half of our theorem is a fact which can never be realized in Zariski's method of the ground field extension.* Let the coordinates of P_i^* be $(c_{i1}^*, \ldots, c_{in}^*)$ $(i=1, \ldots, \mu)$, and we get $\mathfrak{p}_i^*=(\xi_1-c_{i1}^*, \ldots, \xi_n-c_{in}^*)$. By a preliminary linear transformation of coordinates in the space S_n, if necessary, we can assume that $\xi_1-c_{i1}^*, \ldots, \xi_r-c_{ir}^*$ are u. p. s. of $\mathfrak{p}_i^*$—this taking place at once for every $i(=1, \ldots, \mu)$. Since $c_{11}^*, c_{21}^*, \ldots, c_{\mu 1}^*$ contains all distinct K-conjugates of c_{11}^*, if we denote by $d_{11}^*, d_{21}^*, \ldots, d_{\nu 1}^*$ all distinct elements among $c_{11}^*, \ldots, c_{\mu 1}^*$, the product $\pi_1(\xi_1)=(\xi_1-d_{11}^*)(\xi_1-d_{11}^*)\ldots(\xi_1-d_{\nu 1}^*)$ belongs to $\mathfrak{o}$. Similarly we get $\pi_2(\xi_2)$, $\ldots, \pi_r(\xi_r)$. Now we see that $\pi_1, \ldots, \pi_r$ are u. p. s. for each $\mathfrak{p}_i^*(i=1, \ldots, \mu)$: namely,

$$(3) \qquad (\pi_1, \ldots, \pi_r)\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_i}^*=(\xi_1-c_{i1}^*, \ldots, \xi_r-c_{ir}^*)\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_i}^*=\mathfrak{p}_i^*\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_i}^*.$$

Let $\mathfrak{a}=(\pi_1, \ldots, \pi_r)$ be the ideal of $\mathfrak{o}$ generated by $\pi_1, \ldots, \pi_r$. Since we can assume that $\mathfrak{o}$ depends integrally on $\xi_1, \ldots, \xi_r$, $\mathfrak{a}$ is a purely zero-dimensional ideal, i. e. a product of zero-dimensional primary ideals. Taking the remark of the footnote (1) of the preceding page 107 into accocnt, $\mathfrak{a}\mathfrak{o}_\mathfrak{p}$ is certainly identical with $\mathfrak{p}\mathfrak{o}_\mathfrak{p}$, otherwise (3) would not hold. Thus P is a simple point.

4. Now we have in hand the proof of the case $s=0$ of the theorem at the head of our paper:

THEOREM (II). *Let P be a "point" (or a zero-dimensionel K-irreducible subvariety) of V_r, $\mathfrak{p}$ the corresponding prime $\mathfrak{o}$-ideal. $\eta_1, \ldots, \eta_r$ be r elements of $\mathfrak{o}$, which are algebraically independent over K and are such that $\mathfrak{o}$ depends integrally on $K[\eta_1, \ldots, \eta_r]$. P is a*

simple point of V_r *and* $f_1(\eta_1), \ldots, f_r(\eta_r)$ *are u. p. s. at* P—$f_i(z)$ *being the irreducible polynomial in* $K[z]$ *such that* $f_i(\eta_i) \equiv 0\ (\mathfrak{p})$—*if and only if an element* ω *of* $\mathfrak{o}$ *exists and* $G'_\omega(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ \omega) \not\equiv 0\ (\mathfrak{p})$, *where* $G(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ z)$ *is the norm of* $z-\omega$ *with respect to the algebraic extension* $\sum/K(\eta_1, \ldots, \eta_r)$.

PROOF. a) The condition is nesessary. Let P be a simple point with u. p. s. $f_1(\eta_1)=\tau_1, \ldots, f_r(\eta_r)=\tau_r$. By the ground field extension $K \to K^*$, let P split into μ simple points $P_1^*, \ldots, P_\mu^*$ as it was the case in the preceding section. $\tau_1, \ldots, \tau_r$ are u. p. s. at any one of these μ points (theorem I). As in § 3 $P_1^*, \ldots, P_\mu^*$ correspond to the prime ideals $\mathfrak{p}_1^*, \ldots, \mathfrak{p}_\mu^*$, and any one of them is denoted simply by $\mathfrak{p}^*$, the corresponding point by P^*—the index being dropped. Following Zariski's proof of § 6, part I of Zariski [1], we can prove the exsistence of an element $\omega(\in \mathfrak{o})$ such that $H'_\omega(\tau_1, \ldots, \tau_r\,;\ \omega) \not\equiv 0(\mathfrak{p})$, where $H(\tau_1, \ldots, \tau_r\,;\ z)$ is the norm of $z-\omega$ with respect to the extension $\sum/K(\tau_1, \ldots, \tau_r)$. We shall show it below.

Let $K(\tau_1, \ldots, \tau_r)$ be denoted by Ω. Since $\sum = K(\xi_1, \ldots, \xi_n) = \Omega(\xi_1, \ldots, \xi_n)$.

(4) $$\omega = a_1\xi_1 + \ldots + a_n\xi_n \qquad (a_i \in K)$$

is a generator of $\sum$ over Ω: $\sum = \Omega(\omega)$, if $a_1, \ldots, a_n$ are non-special elements from K. Let the degree over Ω of ω be ν, and $\omega_0(=\omega)$, $\omega_1, \ldots, \omega_{\nu-1}$ be the conjugates of ω over Ω. Let $\overline{\sum}$ be the least Galois extension of $\sum$ over Ω and $T_0, T_1, \ldots, T_{\nu-1}$ the ν isomorphic mappings (of the Galois group of $\overline{\sum}/\Omega$) of $\overline{\sum}$ onto its Ω-conjugates $\sum_0 (= \sum = \Omega(\omega))$, $\sum_1 = \Omega(\omega_1), \ldots, \sum_{\nu-1} = \Omega(\omega_{\nu-1})$: $T_i\omega = \omega_i$, $\sum_i = T_i\sum$ $(i = 0, 1, \ldots, \nu-1)$. T_i determines uniquely an isomorphic mapping of $\sum^* = \sum \times K^*$ onto $\sum_i^* = \sum_i \times K^*$ in which every element of K^* is mapped upon itself—this mapping we continue to denote by the same notation T_i. By T_i $\mathfrak{o}^*$ is mapped on to a ring $(\mathfrak{o}^*)_i = T_i\mathfrak{o}^*$, $\mathfrak{p}^*$ onto an ideal $(\mathfrak{p}^*)_i = T_i\mathfrak{p}^*$ of $(\bar{\mathfrak{o}}^*)_i$. Let $\mathfrak{o}^* = ((\mathfrak{o}^*)_0, (\mathfrak{o}^*)_1, \ldots, (\mathfrak{o}^*)_{\nu-1})$ be the ring composed of the ν conjugate rings $\mathfrak{o}^*, (\mathfrak{o}^*)_1, \ldots, (\mathfrak{o}^*)_{\nu-1}$. We see that $(\mathfrak{p}^*)_i\bar{\mathfrak{o}}^*$ and $(\mathfrak{p}^*)_j\bar{\mathfrak{o}}^*$ $(i \neq j)$ are relatively prime. Namely, since P^* is a simple point with u. p. s. $\tau_1, \ldots \tau_r$, we have the expansion of ω at P^*:

$$\omega = \psi_0^* + \psi_1^* + \ldots + \psi_\lambda^* + \ldots$$

i. e. $$\omega \equiv \psi_0^* + \psi_1^* + \ldots + \psi_\lambda^* \qquad ((\mathfrak{p}^*)^{\lambda+1})\ (\lambda = 0, 1, 2, \ldots),$$

where ψ_λ^* is a form of degree λ of $\tau_1, \ldots, \tau_r$ with coefficients from K^*. Performing the mappings T_i, T_j, we get

(5) $$\omega \equiv \psi_0^* + \psi_1^* + \ldots + \psi_\lambda^* \qquad (((\mathfrak{p}^*)_i)^{\lambda+1}),$$
$$\omega \equiv \psi_0^* + \psi_1^* + \ldots + \psi_\lambda^* \qquad (((\mathfrak{p}^*)_j)^{\lambda+1}),\ \lambda = 0, 1, 2, \ldots$$

If $(\mathfrak{p}^*)_i\bar{\mathfrak{o}}^*$ and $(\mathfrak{p}^*)_j\bar{\mathfrak{o}}^*$ had any common prime divisor $\bar{\mathfrak{p}}^*$ in $\bar{\mathfrak{o}}^*$, we would have the congruence (5) modulo $(\mathfrak{p}^*)^{\lambda+1}(\lambda=0, 1, 2, \ldots)$, hence $\omega_i-\omega_j\equiv 0$ $((\bar{\mathfrak{p}}^*)^{\lambda+1})$ $(\lambda=0, 1, 2, \ldots)$; thus $\omega_i-\omega_j$ $(\neq 0)$ would be a null-divisor in $\overline{\sum}^*$. This would contradict the fact that $\omega_i-\omega_j$ is contained in the field $\overline{\sum}$. Let the decomposition of $\mathfrak{p}^*\bar{\mathfrak{o}}^*$ be

$$\mathfrak{p}^*\bar{\mathfrak{o}}^*=\bar{\mathfrak{q}}_1^*\ldots\ldots\bar{\mathfrak{q}}_\alpha^*$$

and accordingly

$$(\mathfrak{p}^*)_i\bar{\mathfrak{o}}^*=(\bar{\mathfrak{q}}_1^*)_i\ldots\ldots(\bar{\mathfrak{q}}_\alpha^*)_i, \qquad (\mathfrak{q}_j^*)_i=T_i\bar{\mathfrak{q}}_j^*.$$

By the above demonstration the $\alpha\nu$ prime zero-dimensional ideals $(\mathfrak{p}_j^*)_i$ $(=T_i\bar{\mathfrak{p}}_j^*)$ which belong to $(\bar{\mathfrak{q}}_j^*)_i$ $(i=0, 1, \ldots, \nu-1;\ j=1, \ldots, \alpha)$ are all distinct.

Since η_i depends integrally on $K(\tau_i)$ $(i=1, \ldots, r)$ and consequently $\mathfrak{o}$ depends integrally on $K[\tau_1, \ldots, \tau_\nu]$, the ideal $(\tau_1, \ldots, \tau_r)\mathfrak{o}$ is purely zero-dimensional. $\tau_1, \ldots, \tau_\nu$ being u. p. s. at P, let

$$(\tau_1, \ldots, \tau_\nu)\mathfrak{o}^*=\mathfrak{p}^*\hat{\mathfrak{q}}_1^*\ldots\ldots\hat{\mathfrak{q}}_\beta^*$$

be the decomposition of the $\mathfrak{o}^*$-ideal $(\tau_1, \ldots, \tau_r)\mathfrak{o}^*$, where $\hat{\mathfrak{q}}_1^*, \ldots, \hat{\mathfrak{q}}_\beta^*$ are primary $\mathfrak{o}^*$-ideals belonging to distinct zero-dimensional prime $\mathfrak{o}^*$-ideals $\hat{\mathfrak{q}}_1^*, \ldots, \hat{\mathfrak{q}}_\beta^*$—among these there appears every one of $\mathfrak{p}_1^*, \ldots, \mathfrak{p}_\mu^*$ but for the one $\mathfrak{p}^*$. In (4) $a_1, \ldots, a_n$ can be so taken that $\omega\equiv c^*$ $(\mathfrak{p}^*)$ and $\omega\not\equiv c^*(\bar{\mathfrak{p}}_i^*)$ $(i=1, 2, \ldots, \beta)$. Consider any one $(\bar{\mathfrak{p}}_\delta^*)_\gamma$ of the $\alpha(\nu-1)$ ideals $(\bar{\mathfrak{p}}_j^*)_i$ $(i=1, \ldots, \nu-1;\ j=1, \ldots, \alpha)$. $(\bar{\mathfrak{p}}_j^*)_\gamma$ devides $(\tau_1, \ldots, \tau_r)\mathfrak{o}^*$; hence $(\bar{\mathfrak{p}}_\delta^*)_\gamma$ must devides one of $\mathfrak{p}^*, \hat{\mathfrak{p}}_1^*, \ldots, \hat{\mathfrak{p}}_\beta^*$. Now $(\bar{\mathfrak{p}}_\delta^*)_\gamma$ must not divide $\mathfrak{p}^*$ as proved above, so $(\bar{\mathfrak{p}}_\delta^*)_\gamma$ is a divisor of at least one of $\hat{\mathfrak{p}}_1^*, \ldots, \hat{\mathfrak{p}}_\beta^*$. Thus $[(\bar{\mathfrak{p}}_\delta^*)_\gamma, \mathfrak{o}^*]=\mathfrak{p}_\varepsilon^*$ $(1\leqq\varepsilon\leqq\beta)$. Hence $\omega\not\equiv c^*((\bar{\mathfrak{p}}_\delta^*)_\gamma)$. Accordingly we have $\omega\not\equiv c^*((\mathfrak{p}_j^*)_i)$ $(i=1, \ldots, \nu-1;\ j=1, \ldots, \alpha)$. By T_2 some $(\mathfrak{p}_\delta^*)_\gamma$ $(\gamma>0)$ is brought onto $\mathfrak{p}_\delta^*$. Hence applying T_2 to the incongruence $\omega\not\equiv c^*((\bar{\mathfrak{p}}_\delta^*)_\gamma)$ we have $\omega_2\not\equiv c^*(\mathfrak{p}_\delta^*)$ and consequently $\omega_2\not\equiv c^*(\mathfrak{p}^*)$. Similarly we get $\omega_j\not\equiv c^*$ $(\mathfrak{p}^*)$ $(j=3, \ldots, \nu-1)$. This proves the incongruence $H'_\omega(\tau_1, \ldots, \tau_r;\ \omega)\not\equiv 0(\mathfrak{p}^*)$ and from this we get $H'_\omega\not\equiv 0$ $(\mathfrak{p})$.

The rest of the proof is almost plain. Namely, since $\sum\supset K(\eta_1, \ldots, \eta_r)\supseteqq\Omega$, H is divisible by G: $H(\tau_1, \ldots, \tau_r;\ z)=G(\eta_1, \ldots, \eta_r;\ z)\times L(z)$, we see that $H'_\omega(\tau_1, \ldots, \tau_r;\ \omega)=G'_\omega(\eta_1, \ldots, \eta_r;\ \omega)\times L(\omega)\not\equiv 0$ $(\mathfrak{p})$ and that $G'_\omega(\eta_1, \ldots, \eta_r;\ \omega)\not\equiv 0(\mathfrak{p})$.

b) The condition is sufficient. Let $\omega(\varepsilon\,\mathfrak{o})$ exist and $G'_\omega(\eta_1, \ldots, \eta_r;\ \omega)\not\equiv 0$ $(\mathfrak{p})$. Hence $G'_\omega\not\equiv 0$ $(\mathfrak{p}^*)\mathfrak{p}^*$ where $\mathfrak{p}^*$ is as in a) any one of $\mathfrak{p}_1^*, \ldots, \mathfrak{p}_\mu^*$ of which $\mathfrak{p}\mathfrak{o}^*$ is the product. Following Zariski's proof in § 7, part I of Zariski [1] we can prove that P^* is a simple point of V, and that $\eta_1-b_1^*, \ldots, \eta_r-b_r^*$ are u. p. s. at P^* if $\eta_i\equiv b_i^*(\mathfrak{p}^*)$ $(i=1, \ldots, r)$. For the sake of completeness we shall sketch the proof just later on. Now, assuming this proposition, we see at once by our

theorem I that P^* is simple with u. p. s. $f_1(\eta_r), \ldots, f_r(\eta_i)$—$f_i(\eta_i)$ are obtained just as $\pi_i(\xi_i)$ was obtained in the second half b) of the proof of theorem I.

We are going to prove the proposition assumed just above. The $\mathfrak{o}^*$-ideal $\mathfrak{a}^*=(\eta_1-b_1^*, \ldots, \eta_r-b_r^*)$ $(\leqq\mathfrak{p}^*)$ is purely zero-dimensional. Let its decomposition be $\mathfrak{a}^*=\mathfrak{q}^*\mathfrak{q}_1^*\ldots\mathfrak{q}_\lambda^*$, where $\mathfrak{q}^*$ is a primary ideal belonging to $\mathfrak{p}^*$, none of $\mathfrak{q}_i^*$ $(i=1, \ldots, \lambda)$ belonging to $\mathfrak{p}^*$. We have to prove that $\mathfrak{q}^*=\mathfrak{p}^*$. Let $\omega\equiv d^*(\mathfrak{p}^*)$ and we have

$$G(b_1^*, \ldots, b_r^*\,;\ \omega)=(\omega-d^*)(\omega-d_1^*)\ldots(\omega-d_{\nu-1}^*),$$

since $0=G(\eta_1, \ldots, \eta_r; \omega)\equiv G(b_1^*, \ldots, b_r^*; \omega)\equiv 0(\mathfrak{p}^*)$. By hypothesis $G'_\omega\not\equiv 0$ $(\mathfrak{p}^*)$, hence $d_i^*\not\equiv d^*(i=1, \ldots, \nu-1)$. We have also $0=G(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ \omega)$ $\equiv G(b_1^*, \ldots, b_r^*\,;\ \omega)$ $(\mathfrak{a}^*)$, accordingly

$$(\omega-d^*)(\omega-d_1^*)\ldots(\omega-d_{\nu-1}^*)\equiv 0(\mathfrak{a}^*).$$

Since $\omega-d_i^*\not\equiv 0(\mathfrak{p}^*)$ $(i=1, \ldots, \nu-1)$, it follows that $\omega-d^*\equiv 0$ $(\mathfrak{q}^*)$. Let now π be any element of $\mathfrak{p}$, and put $\sigma=t\pi+\omega$ where t is a parameter. The norm of $z-\sigma$ with respect to $\sum/K(\eta_1. \ldots, \eta_r)$ is a polynomial $F(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ t\,;\ z)$ which for $t=0$ becomes $G(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ z)$. Since $F'_\sigma(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ t\,;\ \sigma)$ is a polynomial in t with coefficients from $\mathfrak{o}$ and for $t=0$ it becomes $G'_\omega(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ \omega)$ $(\not\equiv 0(\mathfrak{p}^*))$, we can substitute t by an element a of K such that $F'_\zeta(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ a\,;\ \zeta)\not\equiv 0(\mathfrak{p}^*)$, where $\zeta=a\pi+\omega$. Plainly $F(\eta_1, \ldots, \eta_r\,;\ a\,;\ z)$ is the norm of $z-\zeta$. Since $\zeta\equiv d^*(\mathfrak{p}^*)$, discussing as above we get $\zeta-d^*\equiv 0$ $(\mathfrak{q}^*)$ i. e. $a\pi+\omega\equiv d^*(\mathfrak{q}^*)$. We have proved $\omega\equiv d^*(\mathfrak{q}^*)$, hence $a\pi\equiv 0$ $(\mathfrak{q}^*)$ and consequently $\pi\equiv 0(\mathfrak{q}^*)$. Thus we see that $\mathfrak{p}\equiv 0$ $(\mathfrak{q}^*)$, i. e. $\mathfrak{p}^*\equiv 0$ $(\mathfrak{q}^*)$. Hence $\mathfrak{p}^*=\mathfrak{q}^*$. q. e. d.

5. The aim of our paper being achieved we add some remarks that will make plain the situation of Zariski's theorem in the arithmetic theory of algebraic varieties. The theorem seems fit to prove that the idea of the "simple subvariety V_s" defined by the condition (1). is precisely identical with that of the simple subvariety in the usual geometric sense: V_s contains at least one and consequenlty infinitily many simple points of V_r. Also we can deduce from the theorem that the quotient ring $Q(V_s)=\mathfrak{o}_{\mathfrak{p}_s}$ of the simple subvariety V_s is integrally closed in its quotient field $\sum$. By the way it is known that $Q(V_s)$ is integrally closed if and only if there is no $(r-1)$-dimensional singular subvariety of V_r containing V_s.

In condusion the auther wishes to express his hearty thanks to Professor. Masazo Sono for his kindness to accept this paper in the memoirs.

W. Krull, [1]: Primidealkette in allgemeinen Ringbereichen, S.-B. Heidelberg, 1928, 7. Abh.; [2]: Idealtheorie, Ergebnisse der Math. u. s. w., 1935, Berlin.

E. Noether, [1]: Diskriminantensatz für die Ordnungen eines algebraischen Zahl-und Funktionenkörpers, J. f. d. reine u. angew. Math., vol, 157, 1927, pp. 82–104.

O. Zariski, [1]: Some results in the arithmetic theory of algebraic varieties, Amer. J. of Math., vol. 61, 1939, pp. 249–294; [2]: Algebraic varieties over ground field of characteristic zero, Amer. J. of Math., vol. 62, 1940, pp. 187–221.

Sur la Classe Quasi-analytique de Fonctions de Deux Variables (V)

Par **Sikazô Kodama**

(Reçu en Avril 19, 1941)

1. Nous donnons, dans ce mémoire, une application des théorèmes fondamentaux[1] dans la classe quasi-analytique de fonctions de deux variables à certaines équations aux dérivées partielles.

Étant donnée, en général, une suite double $\{M_{s,t}\}$ $\begin{pmatrix} s=0,1,2,\cdots \\ t=0,1,2,\cdots \end{pmatrix}$ de quantités positives ; désignons, comme plus haut, par C_M une classe de fonctions $f(y_1, y_2)$ indéfiniment dérivables dans le domaine $\begin{pmatrix} 0\leqq y_1\leqq a \\ 0\leqq y_2\leqq b \end{pmatrix}$, et satisfaisant aux conditions

$$(1.1)\qquad |f^{(s+t)}(y_1, y_2)| \leqq k^{s+t} M_{s,t} \qquad \begin{pmatrix} 0\leqq y_1\leqq a\ ;\ s=0,1,2,\cdots \\ 0\leqq y_2\leqq b\ ;\ t=0,1,2,\cdots \end{pmatrix},$$

où k est, comme on le sait, une constante dépendant seulement du choix de la fonction $f(y_1, y_2)$. On sait, de plus, que la condition nécessaire et suffisante pour que cette classe C_M soit quasi-analytique est que la série double

$$(1.2)\qquad \sum_{s=0}^{\infty}\sum_{t=0}^{\infty}\frac{1}{\beta^*_{s,t}}$$

soit divergente, où $\{\beta^*_{s,t}\}$ est la minorante de M. Faber de la suite double donnée $\{\beta_{s,t}=\sqrt[s+t]{M_{s,t}}\}$.

Pour notre objet suivant, posons en particulier

$$M_{s,t}=(k_1 s)!\ (k_1 t)! \qquad (s, t\geqslant 1)$$

où $k_1>1$ et où $(k_1 s)!=[k_1 s]!$ et $(k_1 t)!=[k_1 t]!$. Alors on a

$$\sum\sum\frac{1}{\sqrt[s+t]{M_{s,t}}}=\sum\sum\frac{1}{\sqrt[s+t]{(k_1 s)!\ (k_1 t)!}}$$

$$\leqslant\sum\sum\frac{1}{\sqrt[s+t]{(k_1 s+e)^{k_1 s}(k_1 t+e)^{k_1 t}}}$$

$$=\left(\frac{e}{k_1}\right)^{k_1}\sum\sum s^{-\frac{k_1 s}{s+t}} t^{-\frac{k_1 t}{s+t}}.$$

1. Voir S. Kodama: Sur la Classe Quasi-analytique de Fonctions de Deux Variables I (Memoirs of the College of Science, Kyoto, Series A, Vol. 22 (1939) pp. 269—316).

Or, pour toute la valeur positive entière >1 de ρ, on a

$$\rho^{k_1}<(\rho+1)^{\frac{(\rho+1)k_1}{2\rho}}(\rho-1)^{\frac{(\rho-1)k_1}{2\rho}},$$

$$(\rho+\sigma-1)^{\frac{(\rho+\sigma-1)k_1}{2\rho}}(\rho-\sigma+1)^{\frac{(\rho-\sigma+1)k_1}{2\rho}}<(\rho+\sigma)^{\frac{(\rho+\sigma)k_1}{2\rho}}(\rho-\sigma)^{\frac{(\rho-\sigma)k_1}{2\rho}}$$
$$(\sigma\text{: entier};\ 1\leqslant\sigma\leqslant\rho-1\ ;\ \rho\geqslant 2),$$

$$\rho^{\frac{\rho k_1}{2\rho-1}}(\rho-1)^{\frac{(\rho-1)k_1}{2\rho-1}}<(\rho+1)^{\frac{(\rho+1)k_1}{2\rho-1}}(\rho-2)^{\frac{(\rho-2)k_1}{2\rho-1}} \qquad (\rho\geqslant 2),$$

$$(\rho+\sigma-1)^{\frac{(\rho+\sigma-1)k_1}{2\rho-1}}(\rho-\sigma)^{\frac{(\rho-\sigma)k_1}{2\rho-1}}<(\rho+\sigma)^{\frac{(\rho+\sigma)k_1}{2\rho-1}}(\rho-\sigma-1)^{\frac{(\rho-\sigma-1)k_1}{2\rho-1}}$$
$$(\sigma\text{: entier};\ 1\leqslant\sigma\leqslant\rho-2\ ;\ \rho\geqslant 3).$$

Donc la série double $\sum\sum\frac{1}{\beta^*_{s,t}}$ peut s'écrire sous la forme ;

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{1^{k_1}}+\frac{1}{2^{\frac{2}{3}k_1}}+\frac{1}{2^{k_1}}+\frac{1}{2^{\frac{2}{5}k_1}3^{\frac{3}{5}k_1}}+\frac{1}{3^{k_1}}+\cdots\cdots\\
&+\frac{1}{2^{\frac{2}{3}k_1}}+\frac{1}{2^{k_1}}+\frac{1}{2^{\frac{2}{5}k_1}3^{\frac{3}{5}k_1}}+\frac{1}{3^{k_1}}+\frac{1}{3^{\frac{3}{7}k_1}4^{\frac{4}{7}k_1}}+\cdots\cdots\\
&+\frac{1}{2^{k_1}}+\frac{1}{2^{\frac{2}{5}k_1}3^{\frac{3}{5}k_1}}+\frac{1}{3^{k_1}}+\frac{1}{3^{\frac{3}{7}k_1}4^{\frac{4}{7}k_1}}+\frac{1}{4^{k_1}}+\cdots\cdots\\
&+\cdots\cdots\cdots\\
&=\frac{1}{1^{k_1}}+\frac{2}{2^{\frac{2}{3}k_1}}+\frac{3}{2^{k_1}}+\frac{4}{2^{\frac{2}{5}k_1}3^{\frac{3}{5}k_1}}+\frac{5}{3^{k_1}}+\cdots\cdots\\
&=2\left\{\frac{1}{1^{k_1}}+\frac{1}{2^{\frac{2}{3}k_1}}+\frac{2}{2^{k_1}}+\frac{2}{2^{\frac{2}{5}k_1}3^{\frac{3}{5}k_1}}+\frac{3}{3^{k_1}}+\cdots\cdots\right\}-\sum_{\rho=1}^{\infty}\frac{1}{\rho^{k_1}}.
\end{aligned}$$

En utilisant ici l'inégalité

$$\rho^{k_1}<(\rho+1)^{\frac{(\rho+1)k_1}{2\rho+1}}\rho^{\frac{\rho k_1}{2\rho+1}},$$

la dernière série peut encore se majorer par la suivante :

$$2\sum_{1}^{\infty}\frac{2\rho}{\rho^{k_1}}-\sum_{\rho=1}^{\infty}\frac{1}{\rho^{k_1}}=4\sum_{\rho=1}^{\infty}\frac{1}{\rho^{k_1-1}}-\sum_{\rho=1}^{\infty}\frac{1}{\rho^{k_1}},$$

qui converge certainement pour $k_1>2$. On voit donc que la série double (1.2) converge pour $k_1>2$.

On voit de même que la série double (1.2) diverge pour $1<k_1\leqslant 2$.

§ 1. L'équation $\dfrac{\partial^{m+n}u}{\partial x_1^{m}\partial x_2^{n}}=\dfrac{\partial^{p+q}u}{\partial y_1^{p}\partial y_2^{q}}$

2. Prenons les mn fonctions

$$f_{ij}(y_1,y_2)\qquad\begin{pmatrix}i=0,1,2,\ldots,m-1\\ j=0,1,2,\ldots,n-1\end{pmatrix}$$

appartenant à la classe C_M où l'on suppose que $M_{s,t}=(k_1 s)!\,(k_1 t)!$, c'est-à-dire, définies dans le domaine $\begin{pmatrix}0\leqslant y_1\leqslant a\\ 0\leqslant y_2\leqslant b\end{pmatrix}$, indéfiniment dériva-

bles et satisfaisant aux conditions (1.2). Supposons, de plus, qu'elles satisfassent aux conditions

$$(2.1)\qquad f_{ij}^{(s+t)}(0,0)=0 \qquad \begin{pmatrix} i=0,1,2,\ldots,m-1 \\ j=0,1,2,\ldots,n-1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} s=0,1,2,\ldots \\ t=0,1,2,\ldots \end{pmatrix},$$

et que la série double (1.2) soit convergente, de sorte qu'on ait $k_1>2$. Déterminons deux entiers positifs fixes mais quelconques p et q tels que

$$(2.2)\qquad 2\max(p,q)<\min(m,n).$$

Définissons de ces mn fonctions $f_{ij}(y_1,y_2)$ les fonctions en nombre infini $\begin{pmatrix} \rho=1,2,3,\ldots \\ \sigma=1,2,3,\ldots \end{pmatrix}$ de la manière suivante :

$$(2.3)\qquad f_{\rho m+i,j}(y_1,y_2)=\frac{\partial^{\rho}}{\partial y_1^{\rho}}f_{(\rho-1)m+i,j}(y_1,y_2)=f_{(\rho-1)m+i,j}^{(\rho+0)}(y_1,y_2)$$
$$=\ldots\ldots=f_{ij}^{(\rho p+0)}(y_1,y_2),$$

$$(2.4)\qquad f_{i,\rho n+j}(y_1,y_2)=\frac{\partial^{q}}{\partial y_2^{q}}f_{i,(\rho-1)n+j}(y_1,y_2)=f_{i,(\rho-1)n+j}^{(0+q)}(y_1,y_2)$$
$$=\ldots\ldots=f_{ij}^{(0+\rho q)}(y_1,y_2),$$

$$(2.5)\qquad f_{\rho m+i,\rho n+j}(y_1,y_2)=\frac{\partial^{p+q}}{\partial y_1^{p}\partial y_2^{q}}f_{(\rho-1)m+i,(\rho-1)n+j}(y_1,y_2)$$
$$=f_{(\rho-1)m+i,(\rho-1)n+j}^{(p+q)}(y_1,y_2)=\ldots\ldots=f_{ij}^{(\rho p+\rho q)}(y_1,y_2),$$

$$(2.6)\qquad f_{(\rho+\sigma)m+i,\rho n+j}(y_1,y_2)=f_{\rho m+i,\rho n+j}^{(\sigma p+0)}(y_1,y_2)=f_{ij}^{\{(\rho+\sigma)p+\rho q\}}(y_1,y_2),$$

$$(2.7)\qquad f_{\rho m+i,(\rho+\sigma)n+j}(y_1,y_2)=f_{\rho m+i,\rho n+j}^{(0+\sigma q)}(y_1,y_2)=f_{ij}^{\{\rho p+(\rho+\sigma)q\}}(y_1,y_2),$$

de sorte qu'on ait en général

$$(2.8)\qquad f_{\lambda m+i,\mu n+j}(y_1,y_2)=f_{ij}^{(\lambda p+\mu q)}(y_1,y_2)$$
$$\begin{pmatrix} i=0,1,2,\ldots,m-1 \\ j=0,1,2,\ldots,n-1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \lambda=0,1,2,\ldots \\ \mu=0,1,2,\ldots \end{pmatrix}$$

Étant $2<k_1<\min\left(\frac{m}{p},\frac{n}{q}\right)$, considérons la fonction définie dans tout le domaine de x_1 et x_2 par la série double suivante :

$$(2.9)\qquad u(x_1,x_2,y_1,y_2)=\sum_{s=0}^{\infty}\sum_{t=0}^{\infty}\frac{x_1^{s}x_2^{t}}{s!\;t!}f_{s,t}(y_1,y_2)$$
$$=\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}\left\{\sum_{i=0}^{m-1}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{x_1^{\lambda m+i}\;x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\;(\mu n+j)!}f_{ij}^{(\lambda p+\mu q)}(y_1,y_2)\right\}.$$

Sous les suppositions que la série double écrite au second membre de cette égalité converge dans un domaine possible et qu'elle puisse se dériver terme à terme m fois par rapport à x_1, n fois à x_2, p fois à y_1, et q fois à y_2, on peut vérifier que

$$\frac{\partial^{m+n}u}{\partial x_1^m \partial x_2^n} = \sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}\left\{\sum_{i=0}^{m-1}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{x_1^{\lambda m+i}\, x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\,(\mu n+j)!} f_{ij}^{(\lambda+1)p+(\mu+1)q}(y_1, y_2)\right.$$

$$= \frac{\partial^{p+q}u}{\partial y_1^p \partial y_2^q},$$

ce qui prouve, sous les hypothèses faites, que la fonction (2.9) est une solution de l'équation suivante aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial^{m+n}u}{\partial x_1^m \partial x_2^n} = \frac{\partial^{p+q}u}{\partial y_1^p \partial y_2^q}. \tag{2.10}$$

3. Maintenant on doit démontrer, quelles que soient les mn fonctions choisies $f_{ij}(y_1, y_2)$ satisfaisant aux conditions susdites, que la série double (2.9) avec les séries doubles obtenues par dérivation terme à terme h fois par rapport à y_1 et l fois à y_2, où h et l sont tous les deux entiers positifs finis, convergent absolument et uniformément dans notre domaine par l'usage de la série majorante. Considérons, pour cela, le terme général de la série double (2.9) :

$$T = \frac{x_1^{\lambda m+i} x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\,(\mu n+j)!} f_{ij}^{(\lambda p+\mu q)}(y_1, y_2) \quad \left(\begin{matrix}\lambda = 0, 1, 2, \ldots \\ \mu = 0, 1, 2, \ldots\end{matrix}\right),$$

$$\left(\begin{matrix} i = 0, 1, 2, \ldots, m-1 \\ j = 0, 1, 2, \ldots, n-1\end{matrix} \text{ pour chaque valeur de } \lambda \text{ et } \mu\right).$$

Alors on a

$$|T| < \frac{|x_1|^{\lambda m+i}|x_2|^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\,(\mu n+j)!} K^{\lambda p+\mu q} M_{\lambda p,\, \mu q}$$

$$= \frac{|x_1|^{\mu m+i}|x_2|^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\,(\mu n+j)!} K^{\lambda p+\mu q}(k_1\lambda p)!\,(k_1\mu q)!,$$

K étant une constante positive finie. Si l'on désigne par s et t les plus grands entiers positifs contenus dans $k_1\lambda p$ et $k_1\mu q$ respectivement, on peut alors écrire les deux fractions $\frac{(k_1\lambda p)!}{(\lambda m+i)!}$ et $\frac{(k_1\mu q)!}{(\mu n+j)!}$ sous les formes :

$$\frac{(k_1\lambda p)!}{(\lambda m+i)!} = \frac{s!}{(\lambda m+i)!} = \frac{1}{(s+1)(s+2)\ldots(\lambda m+i)}$$

$$< \frac{1}{(k_1\lambda p)^{\lambda m+i-s}} < \frac{1}{(k_1\lambda p)^{\lambda(m-k_1 p)+i}}, \tag{3.1}$$

$$\frac{(k_1\mu q)!}{(\mu n+j)!} = \frac{t!}{(\mu n+j)!} = \frac{1}{(t+1)(t+2)\ldots(\mu n+j)}$$

$$< \frac{1}{(k_1\mu q)^{\mu n+j-t}} < \frac{1}{(k_1\mu q)^{\mu(n-k_1 q)+j}}. \tag{3.2}$$

D'où l'on tire

$$(3.3)\qquad |T| < \frac{K^{\lambda p+\mu q}|x_1|^{\lambda m+i}|x_2|^{\mu n+j}}{(k_1\lambda p)^{\lambda(m-k_1p)+i}(k_1\mu q)^{\mu(n-k_1q)+j}}$$

$$= \left[\frac{K^p|x_1|^{m+\frac{i}{\lambda}}}{(k_1\lambda p)^{m-k_1p+\frac{i}{\lambda}}}\right]^{\lambda}\left[\frac{K^q|x_2|^{n+\frac{j}{\mu}}}{(k_1\mu q)^{n-k_1q+\frac{j}{\mu}}}\right]^{\mu}$$

$$< \left[\frac{K^p|x_1|^{2m}}{(k_1\lambda p)^{m-k_1p}}\right]^{\lambda}\left[\frac{K^q|x_2|^{2n}}{(k_1\mu q)^{n-k_1q}}\right]^{\mu}.$$

Il est donc facile de voir que la série double (2.9) converge absolument et uniformément pour toutes les valeurs finies de $|x_1|$ et $|x_2|$.

Ensuite le terme général de la série double obtenue par dérivation terme à terme de (2.9) h fois par rapport à y_1 et l fois à y_2 peut s'écrire sous la forme :

$$T' = \frac{x_1^{\lambda m+i}\,x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\;(\mu n+j)!}f_{ij}^{\{(\lambda p+h)+(\mu q+l)\}}(y_1, y_2)\,;$$

donc on a

$$|T'| < \frac{|x_1|^{\lambda m+i}|x_2|^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\;(\mu n+j)!}K^{\lambda p+h+\mu q+l}\{k_1(\lambda p+h)\}!\;\{k_1(\mu q+l)\}!.$$

Or, pour $\lambda > \dfrac{k_1h}{m-k_1p}$ et $\mu > \dfrac{k_1l}{n-k_1q}$, on a

$$\lambda m+i > k_1(\lambda p+h) \text{ et } \mu n+j > k_1(\mu q+l),$$

quelles que soient les valeurs possibles de i et j. En désignant donc par s et t les plus grands entiers contenus dans $k_1(\lambda p+h)$ et $k_1(\mu q+l)$ respectivement, on a l'inégalité suivante :

$$|T'| < \frac{K^{\lambda p+h+\mu q+l}|x_1|^{\lambda m+i}|x_2|^{\mu n+j}}{(s+1)(s+2)\ldots(\lambda m+i)(t+1)(t+2)\ldots(\mu n+j)}$$

On a donc

$$|T'| < \frac{(K|x_1|)^{\lambda m+i}(K|x_2|)^{\mu n+j}}{\{k_1(\lambda p+h)\}^{\lambda(m-k_1p)-k_1h+i}\{k_1(\mu q+l)\}^{\mu(n-k_1q)-k_1l+j}}$$

$$= \left[\frac{(K|x_1|)^{m+\frac{i}{\lambda}}}{\{k_1(\lambda p+h)\}^{m-k_1\frac{\lambda p+h}{\lambda}+\frac{i}{\lambda}}}\right]^{\lambda}\left[\frac{(K|x_2|)^{n+\frac{j}{\mu}}}{\{k_1(\mu q+l)\}^{n-k_1\frac{\mu q+l}{\mu}+\frac{j}{\mu}}}\right]^{\mu}$$

$$< \left[\frac{(K|x_1|)^{m+\frac{i}{\lambda}}}{(k_1\lambda p)^{m-k_1p+\frac{i}{\lambda}}}\right]^{\lambda}\left[\frac{(K|x_2|)^{n+\frac{j}{\mu}}}{(k_1\mu q)^{n-k_1q+\frac{j}{\mu}}}\right]^{\mu}$$

$$< \left[\frac{(K|x_1|)^{2m}}{(k_1\lambda p)^{m-k_1p}}\right]^{\lambda}\left[\frac{(K|x_2|)^{2n}}{(k_1\mu q)^{n-k_1q}}\right]^{\mu}.$$

On voit donc de même que la série double obtenue par dérivation terme à terme h fois par rapport à y_1 et l fois à y_2 de (2.9) converge aussi absolument et uniformément pour toutes les valeurs finies

de $|x_1|$ et $|x_2|$, quelles que soient les valeurs finies de h et l; c'est-à-dire la série double (2.9) peut avoir des dérivées partielles, de tous les ordres finis, qu'on peut trouver par dérivation terme à terme de la série double (2.9) elle-même. Ces dérivées partielles sont, de plus, toutes nulles pour $\begin{matrix} y_1=0 \\ y_2=0. \end{matrix}$

Après tout nous pouvons énoncer le théorème suivant :

Étant données les mn fonctions $f_{ij}(y_1, y_2)$ $\begin{pmatrix} i=0, 1, 2, \ldots, m-1 \\ j=0, 1, 2, \ldots, n-1 \end{pmatrix}$ *définies dans le domaine* $\begin{pmatrix} 0 \leqslant y_1 \leqslant a \\ 0 \leqslant y_2 \leqslant b \end{pmatrix}$, *indéfiniment dérivables et satisfaisant aux conditions* (1.1) *et* (2.1), *où l'on pose* $M_{s,t}=\beta_{s,t}^{s+t}=(k_1 s)!\,(k_1 t)!$ *et où la série double* (1.2) *converge* (*c'est-à-dire* $k_1>2$); *étant fixes deux entiers positifs* p *et* q *tels qu'on ait* $2\max(p, q)<\min(m, n)$ *et* $2<k_1<\min\left(\frac{m}{p}, \frac{n}{q}\right)$; *et étant définies les fonctions* $f_{\lambda m+i, \mu n+j}(y_1, y_2)$ *en nombre infini* $\begin{pmatrix} \lambda=0, 1, 2, \ldots \\ \mu=0, 1, 2, \ldots \end{pmatrix}$ *par les relations* (2.8); *alors la fonction* $u(x_1, x_2, y_1, y_2)$ *définie par* (2.9) *est une solution non identiquement nulle de l'équation aux dérivées partielles* (2.10) *pour toutes les valeurs finies de* x_1 *et* x_2, *telle qu'on ait* $u(x_1, x_2, 0, 0)=0$.

On voit donc qu'il y a une infinité de solutions selon la sélection des mn fonctions $f_{ij}(y_1, y_2)$ dans notre classe C_M donnée.

4. On peut aussi discuter ce problème dans le cas où la clsse C_M est quasi-analytique, autrement dit, où la série double (1.2) diverge (c'est-à-dire $1<k_1\leqslant 2$), en remarquant seulement qu'on doit fixer deux entiers positifs p et q tels que $\max(p, q)<\min(m, n)$ et $1<k_1<\min\left(\frac{m}{p}, \frac{n}{q}\right)$. Et l'on voit que la solution est identiquement nulle sous les conditions (2.1).

§ 2. L'équation $\dfrac{\partial^{m+n}u}{\partial {x_1}^m \partial {x_2}^n}=\sum_{s=0}^{p}\sum_{t=0}^{q} a_{s,t}\dfrac{\partial^{(p-s)+(q-t)}u}{\partial {y_1}^{p-s}\partial {y_2}^{q-t}}$

5. Étant données, comme plus haut, les mn fonctions $f_{ij}(y_1, y_2)$ appartenant à la classe C_M où l'on suppose que la série double (1.2) converge ; et étant fixes deux entiers positifs p et q tels que $2\max(p, q)<\min(m, n)$; définissons cette fois-ci de ces mn fonctions $f_{ij}(y_1, y_2)$ $\begin{pmatrix} i=0, 1, 2, \ldots, m-1 \\ j=0, 1, 2, \ldots, n-1 \end{pmatrix}$ les fonctions en nombre infini $\begin{pmatrix} \rho=1, 2, 3, \ldots \\ \sigma=1, 2, 3, \ldots \end{pmatrix}$

satisfaisant aux conditions (2.1), en utilisant les $(p+1)(q+1)$ constantes données $a_{s,t}\begin{pmatrix} s=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ p \\ t=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ q \end{pmatrix}$ de la manière suivante :

$$f_{m+i,j}(y_1,y_2)=\sum_{h_1=0}^{p} a_{h_1,q} f_{ij}^{\{(p-h_1)+0\}}(y_1,y_2),$$

$$\begin{aligned}(5.1)\qquad f_{\rho m+i,j}(y_1,y_2)&=\sum_{h_\rho=0}^{p} a_{h_\rho,q} f_{(\rho-1)m+i,j}^{\{(p-h_\rho)+0\}}(y_1,y_2)\\&=\sum_{h_{\rho-1},\,h_\rho=0}^{p} a_{h_{\rho-1},q}a_{h_\rho,q} f_{(\rho-2)m+i,j}^{\{(2p-h_{\rho-1}-h_\rho)+0\}}(y_1,y_2)\\&=\dots\dots\dots\dots\dots\\&=\sum_{h_1,\,h_2,\,\dots,\,h_\rho=0}^{p}\left(\prod_{\xi=1}^{\rho} a_{h_\xi,q}\right) f^{\left\{\left(\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho}h_\xi\right)+0\right\}}(y_1,y_2),\end{aligned}$$

$$f_{i,n+j}(y_1,y_2)=\sum_{l_1=0}^{q} a_{p,l_1} f_{ij}^{\{0+(q-l_1)\}}(y_1,y_2),$$

$$\begin{aligned}(5.2)\qquad f_{i,\rho n+j}(y_1,y_2)&=\sum_{l_\rho=0}^{q} a_{p,l_\rho} f_{i,(\rho-1)n+j}^{\{0+(q-l_\rho)\}}(y_1,y_2)\\&=\sum_{l_{\rho-1},\,l_\rho=0}^{q} a_{p,l_{\rho-1}}a_{p,l_\rho} f_{i,(\rho-2)n+j}^{\{0+(2q-l_{\rho-1}-l_\rho)\}}(y_1,y_2)\\&=\dots\dots\dots\dots\dots\\&=\sum_{l_1,\,l_2,\,\dots,\,l_\rho=0}^{q}\left(\prod_{\xi=1}^{\rho} a_{p,l_\xi}\right) f^{\left\{0+\left(\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho}l_\xi\right)\right\}}(y_1,y_2),\end{aligned}$$

$$(5.3)\qquad f_{m+i,n+j}(y_1,y_2)=\sum_{h_1=0}^{p}\sum_{l_1=0}^{q} a_{h_1,l_1} f_{ij}^{\{(p-h_1)+(q-l_1)\}}(y_1,y_2),$$

$$\begin{aligned}(5.4)\qquad f_{\rho m+i,\rho n+j}(y_1,y_2)&=\sum_{h_\rho=0}^{p}\sum_{l_\rho=0}^{q} a_{h_\rho,l_\rho} f_{(\rho-1)m+i,\,((\rho-1)n+j}^{\{(p-h_\rho)+(q-l_\rho)\}}(y_1,y_2)\\&=\dots\dots\dots\dots\dots\\&=\sum_{h_1,\,h_2,\,\dots,\,h_\rho=0}^{p}\ \sum_{l_1,\,l_2,\,\dots,\,l_\rho=0}^{q}\left(\prod_{\xi=1}^{\rho} a_{h_\xi,l_\xi}\right)\\&\quad\times f_{ij}^{\left\{\left(\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho}h_\xi\right)+\left(\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho}l_\xi\right)\right\}}(y_1,y_2),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(5.5)\qquad &f_{(\rho+\sigma)m+i,\rho n+j}(y_1,y_2)\\&=\sum_{h_{\rho+1},\,h_{\rho+2},\,\dots,\,h_{\rho+\sigma}=0}^{p}\left(\prod_{\eta=1}^{\sigma} a_{h_{\rho+\eta},q}\right) f^{\left\{\left(\sigma p-\sum_{\eta=1}^{\sigma}h_{\rho+\eta}\right)+0\right\}}_{\rho m+i,\,\rho n+j}(y_1,y_2)\\&=\sum_{h_1,\,h_2,\,\dots,\,h_{\rho+\sigma}=0}^{p}\ \sum_{l_1,\,l_2,\,\dots,\,l_\rho=0}^{q}\left\{\left(\prod_{\xi=1}^{\rho} a_{h_\xi,l_\xi}\right)\left(\prod_{\eta=1}^{\sigma} a_{h_{\rho+\eta},q}\right)\right\}\\&\quad\times f_{ij}^{\left\{\left((\rho+\sigma)p-\sum_{\xi=1}^{\rho}h_\xi-\sum_{\eta=1}^{\sigma}h_{\rho+\eta}\right)+\left(\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho}l_\xi\right)\right\}}(y_1,y_2),\end{aligned}$$

$$(5.6)\qquad f_{\rho m+i,\,(\rho+\sigma)n+j}(y_1,y_2)$$

$$= \sum_{l_{p+1}, l_{p+2}, \ldots, l_{p+\sigma}=0}^{q} \left(\prod_{\eta=1}^{\sigma} a_{p, l_{p+\eta}} \right) f_{ij}^{\left\{ 0 + \left(\sigma q - \sum_{\eta=1}^{\sigma} l_{p+\eta} \right) \right\}} (y_1, y_2)$$

$$= \sum_{h_1, h_2, \ldots, h_p=0}^{p} \sum_{l_1, l_2, \ldots, l_{p+\sigma}=0}^{q} \left\{ \left(\prod_{\xi=1}^{p} a_{h_\xi l_\xi} \right) \left(\prod_{\eta=1}^{\sigma} a_{p, l_{p+\eta}} \right) \right\}$$

$$\times f_{ij}^{\left\{ \left(p p - \sum_{\xi=1}^{p} h_\xi \right) + \left((p+\sigma) q - \sum_{\xi=1}^{p} l_\xi - \sum_{\eta=1}^{\sigma} l_{p+\eta} \right) \right\}} (y_1, y_2).$$

Pour abréger, nous désignons ces fonctions par $f_{\lambda m+i, \mu n+j}(y_1, y_2)$, qui satisfont aux relations suivantes :

$$(5.7) \qquad f_{\lambda m+i, \mu n+j}(y_1, y_2) = \sum_{s=0}^{p} \sum_{t=0}^{q} a_{s,t} f_{(\lambda-1)m+i, (\mu-1)n+j}^{\{(p-s)+(q-t)\}} (y_1, y_2) \qquad \begin{pmatrix} \lambda = 1, 2, 3, \cdots \\ \mu = 1, 2, 3, \cdots \end{pmatrix}.$$

Étant $2 < k_1 < \min\left(\frac{m}{p}, \frac{n}{q} \right)$, considérons la fonction définie dans tout le domaine de x_1 et x_2 par la série double suivante :

$$(5.8) \qquad u(x_1, x_2, y_1, y_2) = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{x_1^s x_2^t}{s!\ t!} f_{s,t}(y_1, y_2)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{x_1^{\lambda m+i} x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!} \times f_{\lambda m+i, \mu n+j}(y_1, y_2) \right\}.$$

Supposons encore que la série double écrite au second membre de cette égalité converge dans le domaine $\begin{pmatrix} -\infty < x_1 < +\infty \\ x_2 \\ 0 \leqq y_1 \leqq a \\ 0 \leqq y_2 \leqq b \end{pmatrix}$ et qu'elle puisse se dériver terme à terme m fois par rapport à x_1, n fois à x_2, p fois à y_1 et q fois à y_2. Alors on a, d'une part,

$$\frac{\partial^{m+n} u}{\partial x_1^m \partial x_2^n} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{x_1^{\lambda m+i} x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!} \times f_{(\lambda+1)m+i, (\mu+1)n+j}(y_1, y_2) \right\}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{x_1^{\lambda m+i} x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!} \times \left(\sum_{s=0}^{p} \sum_{t=0}^{q} a_{s,t} f_{\lambda m+i, \mu n+j}^{\{(p-s)+(q-t)\}} (y_1, y_2) \right) \right\}$$

$$= \sum_{s=0}^{p} \sum_{t=0}^{q} a_{s,t} \left(\sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{x_1^{\lambda m+i} x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!} \times f_{\lambda m+i, \mu n+j}^{\{(p-s)+(q-t)\}} (y_1, y_2) \right\} \right);$$

et l'on a, d'autre part,

$$\sum_{s=0}^{p}\sum_{t=0}^{q} a_{s,t}\frac{\partial^{(p-s)+(q-t)}u}{\partial y_1^{p-s}\partial y_2^{q-t}}$$

$$=\sum_{s=0}^{p}\sum_{t=0}^{q} a_{s,t}\left(\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}\left\{\sum_{i=0}^{m-1}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{x_1^{\lambda m+i}x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\,(\mu n+j)!}f_{\lambda m+i,\,\mu n+j}^{\{(p-s)+(q-t)\}}(y_1,y_2)\right\}\right).$$

Il en résulte que

$$\frac{\partial^{m+n}u}{\partial x_1^{m}\partial x_2^{n}}=\sum_{s=0}^{p}\sum_{t=0}^{q} a_{s,t}\frac{\partial^{(p-s)+(q-t)}u}{\partial y_1^{p-s}\partial y_2^{q-t}}, \tag{5.9}$$

ce qui affirme, sous les hypothèses faites, que la fonction (5.8) est une solution de l'équation aux dérivées partielles (5.9).

6. On doit donc démontrer, comme au n° 3, quelles que soient les mn fonctions choisies $f_{ij}(y_1, y_2)$ satisfaisant aux conditions susdites, que la série double (5.8) avec les séries doubles obtenues par dérivation terme à terme h fois par rapport à y_1 et l fois à y_2, où h et l sont tous les deux entiers positifs finis, convergent absolument et uniformément dans notre domaine. Or le terme général de notre série double (5.8) prend les trois types suivantes :

$$T_1=\frac{x_1^{\rho m+i}x_2^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\,(\rho n+j)!}f_{\rho m+i,\,\rho n+j}(y_1,y_2) \tag{6.1}$$

$$\begin{pmatrix} i=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,m-1\,;\\ j=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,n-1\,; \end{pmatrix}\quad \rho=0,\,1,\,2,\,\ldots$$

$$=\frac{x_1^{\rho m+i}x_2^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\,(\rho n+j)!}\sum_{h_1,h_2,\ldots,h_\rho=0}^{p}\ \sum_{l_1,l_2,\ldots,l_\rho=0}^{q}\left(\prod_{\xi=1}^{\rho}a_{h_\xi,l_\xi}\right)$$

$$\times f_{ij}^{\left\{\left(\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho}h_\xi\right)+\left(\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho}l_\xi\right)\right\}}(y_1,y_2),$$

$$T_2=\frac{x_1^{(\rho+\sigma)m+i}x_2^{\rho n+j}}{\{(\rho+\sigma)m+i\}!\,(\rho n+j)!}f_{(\rho+\sigma)m+i,\,\rho n+j}(y_1,y_2) \tag{6.2}$$

$$\begin{pmatrix} i=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,m-1\,;\ \rho=0,\,1,\,2,\,\ldots\\ j=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,n-1\,;\ \sigma=1,\,2,\,3,\,\ldots \end{pmatrix}$$

$$=\frac{x_1^{(\rho+\sigma)m+i}x_2^{\rho n+j}}{\{(\rho+\sigma)m+i\}!\,(\rho n+j)!}\sum_{h_1,h_2,\ldots,h_{\rho+\sigma}=0}^{p}\ \sum_{l_1,l_2,\ldots,l_\rho=0}^{q}$$

$$\times\left\{\left(\prod_{\xi=1}^{\rho}a_{h_\xi,l_\xi}\right)\left(\prod_{\eta=1}^{\sigma}a_{h_{\rho+\eta},q}\right)\right\}$$

$$\times f_{ij}^{\left\{\left((\rho+\sigma)p-\sum_{\xi=1}^{\rho}h_\xi-\sum_{\eta=1}^{\sigma}h_{\rho+\eta}\right)+\left(\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho}l_\xi\right)\right\}}(y,y_2),$$

$$T_3=\frac{x_1^{\rho m+i}x_2^{(\rho+\sigma)n+j}}{(\rho m+i)!\,\{(\rho+\sigma)n+j\}!}f_{\rho m+i,\,(\rho+\sigma)n+j}(y_1,y_2) \tag{6.3}$$

$$\begin{pmatrix} i=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,m-1\,;\ \rho=0,\,1,\,2,\,\ldots\\ j=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,n-1\,:\ \sigma=1,\,2,\,3,\,\ldots \end{pmatrix}$$

$$=\frac{x_1^{\rho m+i}x_2^{(\rho+\sigma)n+j}}{(\rho m+i)!\,\{(\rho+\sigma)n+j\}!}\sum_{h_1,h_2,\ldots,h_\rho=0}^{p}\ \sum_{l_1,l_2,\ldots,l_{\rho+\sigma}=0}^{q}$$

$$\times\left\{\left(\prod_{\xi=1}^{\rho} a_{h_\xi,\, l_\xi}\right)\left(\prod_{\eta=1}^{\sigma} a_{p,\, l_{\rho+\eta}}\right)\right\}$$

$$\times f_{ij}^{\left\{\left(\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho} h_\xi\right)+\left((\rho+\sigma)q-\sum_{\xi=1}^{\rho} l_\xi-\sum_{\eta=1}^{\sigma} l_{\rho+\eta}\right)\right\}}(y_1, y_2).$$

Pour le terme T_1, on a

$$|T_1| = \left| \frac{x_1^{\rho m+i} x_2^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!} \sum_{h_1, h_2, \ldots, h_\rho=0}^{p} \sum_{l_1, l_2, \ldots, l_\rho=0}^{q} \left(\prod_{\xi=1}^{\rho} a_{h_\xi, l_\xi}\right) \right.$$
$$\left. \times f_{ij}^{\left\{\left(\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho} h_\xi\right)+\left(\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho} l_\xi\right)\right\}}(y_1, y_2) \right|$$
$$< \frac{|x_1|^{\rho m+i} |x_2|^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!} \sum_{h_1, h_2, \ldots, h_\rho=0}^{p} \sum_{l_1, l_2, \ldots, l_\rho=0}^{q} \left(\prod_{\xi=1}^{\rho} |a_{h_\xi, l_\xi}|\right)$$
$$\times K^{\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho} h_\xi+\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho} l_\xi} M_{\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho} h_\xi,\ \rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho} l_\xi}$$
$$< \frac{|x_1|^{\rho m+i} |x_2|^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!} \sum_{h_1, h_2, \ldots, h_\rho=0}^{p} \sum_{l_1, l_2, \ldots, l_\rho=0}^{q}$$
$$\times \left(\prod_{\xi=1}^{\rho} |a_{h_\xi, l_\xi}|\right) K^{\rho p+\rho q} \left\{k_1\left(\rho p-\sum_{\xi=1}^{\rho} h_\xi\right)\right\}!\ \left\{k_1\left(\rho q-\sum_{\xi=1}^{\rho} l_\xi\right)\right\}!,$$

K étant une constante positive finie. Désignons par $\bar{K}$ un nombre positif fixe mais quelconque tel que

$$|a_{s,t}| < \bar{K} \qquad \begin{pmatrix} s=0, 1, 2, \ldots, p \\ t=0, 1, 2, \ldots, q \end{pmatrix},$$

et posons

$$N_{\lambda,\mu} = \bar{K}(p+1)^{\frac{\lambda}{\lambda+\mu}} (q+1)^{\frac{\mu}{\lambda+\mu}} \qquad \begin{pmatrix} \lambda=1, 2, 3, \ldots \\ \mu=1, 2, 3, \ldots \end{pmatrix}.$$

Alors on a

$$|T_1| < \frac{|x_1|^{\rho m+i} |x_2|^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!} K^{\rho p+\rho q} \bar{K}^{2\rho} (p+1)^{\rho} (q+1)^{\rho} (k_1\rho p)!\ (k_1\rho q)!$$
$$= |x_1|^{\rho m+i} |x_2|^{\rho n+j} K^{\rho p+\rho q} N_{\rho,\rho}^{2\rho} \frac{(k_1\rho p)!\ (k_1\rho q)!}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!};$$

et, comme on fait fixes deux entiers h et $l \geqslant 0$, on a, pour $\rho > \dfrac{k_1 h}{m-k_1 p}$ et $\rho > \dfrac{k_1 l}{n-k_1 q}$,

$$\left| \frac{\partial^{h+l} T_1}{\partial y_1^h \partial y_2^l} \right| = \left| \frac{x_1^{\rho m+i} x_2^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!} f_{\rho m+i,\, \rho n+j}^{(h+l)}(y_1, y_2) \right|$$
$$< \frac{|x_1|^{\rho m+i} |x_2|^{\rho n+j}}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!} K^{\rho p+h+\rho q+l} \bar{K}^{2\rho} (p+1)^{\rho} (q+1)^{\rho}$$
$$\times \{k_1(\rho p+h)\}!\ \{k_1(\rho q+l)\}!$$
$$< |x_1|^{\rho m+i} |x_2|^{\rho n+j} K^{\rho m+i+\rho n+j} N_{\rho,\rho}^{2\rho} \frac{\{k_1(\rho p+h)\}!\ \{k_1(\rho q+l)\}!}{(\rho m+i)!\ (\rho n+j)!}.$$

On a pareillement, pour les autres termes, T_2 et T_3 et pour ses dérivées,

$$|T_2| < \frac{|x_1|^{(\rho+\sigma)m+i}|x_2|^{\rho n+j}}{\{(\rho+\sigma)m+i\}!\ (\rho n+j)!} K^{\tau(\rho+\sigma)p+\rho q}\overline{K}^{2\rho+\sigma}$$
$$\times(p+1)^{\rho+\sigma}(q+1)^{\rho}\{k_1(\rho+\sigma)p\}!\ (k_1\rho q)!$$
$$= |x_1|^{(\rho+\sigma)m+i}|x_2|^{\rho n+j}K^{\tau(\rho+\sigma)p+\rho q}N^{2\rho+\sigma}_{\rho+\sigma,\rho}\frac{\{k_1(\rho+\sigma)p\}!\ (k_1\rho q)!}{\{(\rho+\sigma)m+i\}!\ (\rho n+j)!},$$

$$\left|\frac{\partial^{h+l}T_2}{\partial y_1^h\partial y_2^l}\right| = \left|\frac{x_1^{(\rho+\sigma)m+i}x_2^{\rho n+j}}{\{(\rho+\sigma)m+i\}!\ (\rho n+j)!}f^{(h+l)}_{(\rho+\sigma)m+i,\,\rho n+j}(y_1,y_2)\right|$$
$$< \frac{|x_1|^{(\rho+\sigma)m+i}|x_2|^{\rho n+j}}{\{(\rho+\sigma)m+i\}!\ (\rho n+j)!}K^{(\rho+\sigma)p+h+\rho q+l}\overline{K}^{2\rho+\sigma}$$
$$\times(p+1)^{\rho+\sigma}(q+1)^{\rho}\{k_1([\rho+\sigma]p+h)\}!\ \{k_1(\rho q+l)\}!$$
$$< |x_1|^{(\rho+\sigma)m+i}|x_2|^{\rho n+j}K^{\tau(\rho+\sigma)m+i+\rho n+j}N^{2\rho+\sigma}_{\rho+\sigma,\rho}$$
$$\times\frac{\{k_1([\rho+\sigma]p+h)\}!\ \{k_1(\rho q+l)\}!}{\{(\rho+\sigma)m+i\}!\ (\rho n+j)!},$$

$$|T_3| < \frac{|x_1|^{\rho m+i}|x_2|^{(\rho+\sigma)n+j}}{(\rho m+i)!\ \{(\rho+\sigma)n+j\}!}K^{\rho p+(\rho+\sigma)q}\overline{K}^{2\rho+\sigma}$$
$$\times(p+1)^{\rho}(q+1)^{\rho+\sigma}(k_1\rho p)!\ \{k_1(\rho+\sigma)q\}!$$
$$= |x_1|^{\rho m+i}|x_2|^{(\rho+\sigma)n+j}K^{\rho p+(\rho+\sigma)q}N^{2\rho+\sigma}_{\rho,\rho+\sigma}\frac{(k_1\rho p)!\ \{k_1(\rho+\sigma)q\}!}{(\rho m+i)!\ \{(\rho+\sigma)n+j\}!},$$

$$\left|\frac{\partial^{h+l}T_3}{\partial y_1^h\partial y_2^l}\right| = \left|\frac{x_1^{\rho m+i}x_2^{(\rho+\sigma)n+j}}{(\rho m+i)!\ \{(\rho+\sigma)n+j\}!}f^{(h+l)}_{\rho m+i,\,(\rho+\sigma)n+j}(y_1,y_2)\right|$$
$$< \frac{|x_1|^{\rho m+i}|x_2|^{(\rho+\sigma)n+j}}{(\rho m+i)!\ \{(\rho+\sigma)n+j\}!}K^{\tau\rho p+h+(\rho+\sigma)q+l}\overline{K}^{2\rho+\sigma}$$
$$\times(p+1)^{\rho}(q+1)^{\rho+\sigma}\{k_1(\rho p+h)\}!\ \{k_1([\rho+\sigma]q+l)\}!$$
$$< |x_1|^{\rho m+i}|x_2|^{(\rho+\sigma)n+j}K^{\tau\rho m+i+(\rho+\sigma)n+j}N^{2\rho+\sigma}_{\rho,\rho+\sigma}$$
$$\times\frac{\{k_1(\rho p+h)\}!\ \{k_1([\rho+\sigma]q+l)\}!}{(\rho m+i)!\ \{(\rho+\sigma)n+j\}!}.$$

On voit donc que ces inégalités peuvent s'écrire unitairement sous les formes :

$$(6.4)\quad \left|\frac{x_1^{\lambda m+i}x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!}f_{\lambda m+i,\,\mu n+j}(y_1,y_2)\right|$$
$$< |x_1|^{\lambda m+i}|x_2|^{\mu n+j}K^{\lambda p+\mu q}N^{\lambda+\mu}_{\lambda,\mu}\frac{(k_1\lambda p)!\ (k_1\mu q)!}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!},$$

$$(6.5)\quad \left|\frac{x_1^{\lambda m+i}x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!}f^{(h+l)}_{\lambda m+i,\,\mu n+j}(y_1,y_2)\right|$$
$$< |x_1|^{\lambda m+i}|x_2|^{\mu n+j}K^{\lambda m+i+\mu n+j}N^{\lambda+\mu}_{\lambda,\mu}\frac{\{k_1(\lambda p+h)\}!\ \{k_1(\mu q+l)\}!}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!}.$$

Par conséquent, on peut voir, comme au n° 3, que la série double

(5.8) avec les séries doubles obtenues par dérivation terme à terme h fois par rapport à y_1 et l fois à y_2 convergent absolument et uniformément pour toutes les valeurs finies de $|x_1|$ et $|x_2|$, quelles que soient les valeurs finies de h et l. Ces dérivées partielles sont, de même, toutes nulles pour $\begin{matrix} y_1=0 \\ y_2=0 \end{matrix}$.

Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

Étant données les mn fonctions $f_{ij}(y_1, y_2)\ \begin{pmatrix} i=0, 1, 2, \ldots, m-1 \\ j=0, 1, 2, \ldots, n=1 \end{pmatrix}$ *définies dans le domaine* $\begin{pmatrix} 0\leqq y_1\leqq a \\ 0\leqq y_2\leqq b \end{pmatrix}$, *indéfiniment dérivables et satisfaisant aux conditions* (1.1) *et* (2.1), *où l'on pose* $M_{s,t}=\beta_{s,t}^{s+t}=(k_1 s)!\,(k_1 t)!$ *et où la série double* (1.2) *converge (c'est-à-dire* $k_1>2$) ; *étant fixés deux entiers positifs p et q tels qu'on ait* $2\max(p, q)<\min(m, n)$ *et* $2<k_1<\min\left(\frac{m}{p}, \frac{n}{q}\right)$; *et étant définies les fonctions* $f_{\lambda m+i,\,\mu n+j}(y_1, y_2)$ *en nombre infini* $\begin{pmatrix} \lambda=0, 1, 2, \cdots \\ \mu=0, 1, 2, \cdots \end{pmatrix}$ *par les relations* (5.1), (5.2), (5.3), (5.4), (5.5) *et* (5.6) ; *alors la fonction* $u(x_1, x_2, y_1, y_2)$ *définie par* (5.8) *est une solution non identiquement nulle de l'équation aux dérivées partielles* (5.9) *pour toutes les valeurs finies de* x_1 *et* x_2, *telle qu'on ait* $u(x_1, x_2, o, o)=0$.

On voit donc que le théorème du n° 3 est certainement un cas particulier de ce théorème, et qu'il y a de même une infinité de solutions selon la sélection des mn fonctions $f_{ij}(y_1, y_2)$ dans notre classe C_M donnée.

7. Comme on a dit au n° 4, on peut aussi discuter ce problème dans le cas où la classe C_M est quasi-analytique, sous les mêmes remarques, et l'on peut obtenir la même conclusion qu'au n° 4.

§ 3. Un théorème

8. Démontrons maintenant le théorème suivant :

Quelles que petites que soient les valeurs positives de ε *et de* δ, *on peut toujours trouver, dans les solutions données plus haut de l'équation aux dérivées partielles* (5.9), *une solution telle qu'on ait*

$$(8.1)\qquad \phi(x_1, x_2)=\max_{\substack{0\leqq y_1\leqq a \\ 0\leqq y_2\leqq b}} |u(x_1, x_2, y_1. y_2)|$$

$$=O\left(\exp.\left\{A|x_1|^{\frac{2m}{m-2p}+\varepsilon}+B|x_2|^{\frac{2n}{n-2q}+\delta}\right\}\right),$$

où A et B sont toutes les deux des constantes positives finies.

Si l'on prend, en effet, des mn fonctions $f_{ij}(y_1, y_2)$ $\begin{pmatrix} i=0, 1, 2, \dots, \\ j=0, 1, 2, \dots, \end{pmatrix}$ $\begin{matrix} m-1 \\ n-1 \end{matrix}$ indéfiniment dérivables et satisfaisant aux conditions :

$$|f_{ij}^{(s+t)}(y_1, y_2)| < k^{s+t}(k_1 s)!\ (k_1 t)! \qquad \begin{pmatrix} 0 \leqslant y_1 \leqslant a\ ;\ s=0, 1, 2, \dots \\ 0 \leqslant y_2 \leqslant b\ ;\ t=0, 1, 2, \dots \end{pmatrix}, \tag{8.2}$$

$$f_{ij}^{(s+t)}(0, 0)=0 \qquad \begin{pmatrix} s=0, 1, 2, \dots \\ t=0, 1, 2, \dots \end{pmatrix}, \tag{8.3}$$

où $2<k_1<\min\left(\frac{m}{p}, \frac{n}{q}\right)$, si l'on définit les fonctions $f_{\lambda m+i, \mu n+j}(y_1, y_2)$ en nombre infini $\begin{pmatrix} \lambda=0, 1, 2, \dots \\ \mu=0, 1, 2, \dots \end{pmatrix}$ comme plus haut, et si l'on construit la fonction

$$u(x_1, x_2, y_1, y_2)=\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}\left\{\sum_{i=0}^{m-1}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{x_1^{\lambda m+i}x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!} \times f_{\lambda m+i, \mu n+j}(y_1, y_2)\right\}, \tag{8.4}$$

alors on sait que cette fonction est une solution de l'équation (5.9).

Ainsi qu'on a déjà désifiné par $[s]$ le plus grand entier $\leqslant s$, désignons par $\blacklozenge s\blacklozenge$ le plus petit entier $\geqslant s$. On a alors

$$\begin{aligned}\phi(x_1, x_2)&=\max_{\substack{0\leq y_1\leq a\\ 0\leq y_2\leq b}}\left|\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}\left\{\sum_{i=0}^{m-1}\sum_{j=0}^{n-1}\frac{x_1^{\lambda m+i}x_2^{\mu n+j}}{(\lambda m+i)!\ (\mu n+j)!} \times f_{\lambda m+i, \mu n+j}(y_1, y_2)\right\}\right| \\ &\leqslant\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}K^{\lambda p+\mu q}C_{\lambda, \mu}^{\lambda+\mu}|x_1|^{2\lambda m}|x_2|^{2\mu n}\frac{(k_1\lambda p)!\ (k_1\mu q)!}{(\lambda m)!\ (\mu n)!},\end{aligned}$$

où $C_{\lambda, \mu}=N_{\lambda, \mu}(mn)^{\frac{1}{\lambda+\mu}}$. Donc on a

$$\phi(x_1, x_2)\leqslant\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}\frac{K^{\lambda p+\mu q}C_{\lambda, \mu}^{\lambda+\mu}}{\blacklozenge(m-k_1 p)\lambda\blacklozenge!\ \blacklozenge(n-k_1 q)\mu\blacklozenge!}|x_1|^{2\lambda m}|x_2|^{2\mu n}, \tag{8.5}$$

et l'on peut distinguer les quatre cas suivants :

Premier cas : $s=\blacklozenge(m-k_1 p)\lambda\blacklozenge$ *et* $t=\blacklozenge(n-k_1 q)\mu\blacklozenge$. On peut trouver, dans ce cas, λ et μ tels qu'on ait

$$\lambda\leqslant\frac{s}{m-k_1 p} \quad \text{et} \quad \mu\leqslant\frac{t}{n-k_1 q}.$$

D'où l'on tire, pour $|x_1|\geqslant 1$ et $|x_2|\geqslant 1$,

$$\begin{aligned}\phi(x_1, x_2)&\leqslant\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}K^{\lambda p+\mu q}C_{\lambda, \mu}^{\lambda+\mu}\frac{|x_1|^{2\lambda m}|x_2|^{2\mu n}}{s!\ t!} \\ &=\sum_{\lambda=0}^{\infty}\sum_{\mu=0}^{\infty}\frac{1}{s!\ t!}(K^p C_{\lambda, \mu}|x_1|^{2m})^{\lambda}(K^q C_{\lambda, \mu}|x_2|^{2n})^{\mu}\end{aligned}$$

$$\leqslant \sum_s^{\prime}\sum_t^{\prime} \frac{1}{s!\,t!} (K^p C_{\lambda,\mu} |x_1|^{2m})^{\frac{s}{m-k_1 p}} \times (K^q C_{\lambda,\mu} |x_2|^{2n})^{\frac{t}{n-k_1 q}},$$

où le symbole de la dernière sommation double $\sum_s^{\prime}\sum_t^{\prime}$ est assujetti aux termes correspondants aux seules valeurs de λ et μ telles qu'on ait $s=\left[(m-k_1 p)\lambda\right]$ et $t=\left[(n-k_1 q)\mu\right]$ pour chaque de s et t lorsque λ et μ varient de o à $+\infty$. En posant donc

$$A=(K^p C_{\lambda,\mu})^{\frac{1}{m-k_1 p}} \quad \text{et} \quad B=(K^q C_{\lambda,\mu})^{\frac{1}{n-k_1 q}},$$

on a

$$\phi(x_1, x_2) \leqslant \sum_s^{\prime}\sum_t^{\prime} \frac{(K^p C_{\lambda,\mu} |x_1|^{2m})^{\frac{s}{m-k_1 p}}}{s!} \cdot \frac{(K^q C_{\lambda,\mu} |x_2|^{2n})^{\frac{t}{n-k_1 q}}}{t!}$$

$$\leqslant \exp.\left\{(K^p C_{\lambda,\mu} |x_1|^{2m})^{\frac{1}{m-k_1 p}} + (K^q C_{\lambda,\mu} |x_2|^{2n})^{\frac{1}{n-k_1 q}}\right\}$$

$$= \exp.\left\{A |x_1|^{\frac{2m}{m-k_1 p}} + B |x_2|^{\frac{2n}{n-k_1 q}}\right\}.$$

Par conséquent, quels que petits que soient les nombres positifs ε et δ, si l'on prend k_1 tel qu'on ait simultanément

$$o < \frac{2m}{m-k_1 p} < \frac{2m}{m-2p} + \varepsilon, \quad \text{et} \quad o < \frac{2n}{n-k_1 q} < \frac{2n}{n-2q} + \delta,$$

on peut alors trouver (8.1) pour les valeurs suffisamment grandes de $|x_1|$ et $|x_2|$.

Deuxième cas : $\left[(m-k_1 p)(\lambda-1)\right] < s = \left[(m-k_1 p)\lambda\right] = \left[(m-k_1 p)\cdot(\lambda+1)\right] = \ldots\ldots = \left[(m-k_1 p)(\lambda+h)\right] < \left[(m-k_1 p)(\lambda+h+1)\right]$ *et* $t = \left[(n-k_1 q)\mu\right]$. On a évidemment, dans ce cas,

$$h \leqslant \left[\frac{1}{m-k_1 p}\right] \leqslant \left[\frac{1}{m-k_1 p}\right].$$

En remarquant donc qu'on peut écrire

$$\sum_s^{\prime} \frac{(K^p C_{\lambda,\mu} |x_1|^{2m})^{\frac{s}{m-k_1 p}}}{s!} \leqslant \left[\frac{1}{m-k_1 p}\right] \sum \frac{(K^p C_{\lambda,\mu} |x_1|^{2m})^{\frac{s}{m-k_1 p}}}{s!}$$

$$\leqslant \left[\frac{1}{m-k_1 p}\right] \exp.\left\{(K^p C_{\lambda,\mu} |x_1|^{2m})^{\frac{1}{m-k_1 p}}\right\}$$

$$= \left[\frac{1}{m-k_1 p}\right] \exp.\left((A |x_1|^{\frac{2m}{m-k_1 p}}\right),$$

on peut aussi trouver la relation (8.1).

On peut approuver en outre cette relation (8.1) dans les autres deux cas suivants :

Troisième cas: $s=\llbracket(m-k_1p)\lambda\rrbracket$ *et* $\llbracket(n-k_1q)(\mu-1)\rrbracket<t=\llbracket(n-k_1q)\mu\rrbracket=\llbracket(n-k_1q)(\mu+1)\rrbracket=\cdots\cdots=\llbracket(n-k_1q)(\mu+l)\rrbracket<\llbracket(n-k_1q)(\mu+l+1)\rrbracket$;

Quatrième cas: $\llbracket(m-k_1p)(\lambda-1)\rrbracket<s=\llbracket(m-k_1p)\lambda\rrbracket=\llbracket(m-k_1p)(\lambda+1)\rrbracket=\cdots\cdots=\llbracket(m-k_1p)(\lambda+h)\rrbracket<\llbracket(m-k_1p)(\lambda+h+1)\rrbracket$ *et* $\llbracket(n-k_1q)(\mu-1)\rrbracket<t=\llbracket(n-k_1q)\mu\rrbracket=\llbracket(n-k_1q)(\mu+1)\rrbracket=\cdots\cdots=\llbracket(n-k_1q)(\mu+l)\rrbracket<\llbracket(n-k_1q)(\mu+l+1)\rrbracket$.

Notre théorème est ainsi démontré.

§ 4. Le problème de l'unicité

9. Pour une application du dernier théorème on peut résoudre le problème de l'unicité des solutions de l'équation aux dérivées partielles (2.10) :

$$(9.1)\qquad F(u)\equiv\frac{\partial^{m+n}u}{\partial x_1^{m}\partial x_2^{n}}-\frac{\partial^{p+q}u}{\partial y_1^{p}\partial y_2^{q}}=0$$

dans le cas où la série double (1.2) converge. Pour cela, il est commode de considérer *l'équation adjointe* pouvant s'écrire sous la forme :

$$(9.2)\qquad \Phi(v)\equiv(-1)^{m+n}\frac{\partial^{m+n}u}{\partial x_1^{m}\partial x_2^{n}}-(-1)^{p+q}\frac{\partial^{p+q}u}{\partial y_1^{p}\partial y_2^{q}}=0.$$

Si ρ est une racine de l'équation

$$(9.3)\qquad i^{m+n}=\rho^{p+q}\qquad\qquad (i=\sqrt{-1}),$$

telle que $\rho=-\rho_1-i\rho_2$ $(\rho_1\geqslant 0)$, il est alors aisé de voir que la fonction

$$\begin{aligned}(9.4)\qquad w&\equiv\exp.\left\{\rho\mu^{\frac{m}{p}}(y_1-\eta_1)+\rho\nu^{\frac{n}{q}}(y_2-\eta_2)+i\mu(x_1-\xi_1)+i\nu(x_2-\xi_2)\right\}\\&\equiv\exp.\left\{-\rho_1\mu^{\frac{m}{p}}(y_1-\eta_1)-\rho_1\nu^{\frac{n}{q}}(y_2-\eta_2)\right.\\&\qquad\left.+i\left[\mu(x_1-\xi_1)-\rho_2\mu^{\frac{m}{p}}(y_1-\eta_1)+\nu(x_2-\xi_2)-\rho_2\nu^{\frac{n}{q}}(y_2-\eta_2)\right]\right\}\end{aligned}$$

vérifie formellement l'équation (9.1), considérée comme fonction de (x_1, x_2, y_1, y_2) et l'équation (9.2) comme fonction de $(\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2)$. Donc la fonction

$$(9.5)\qquad U\begin{pmatrix}x_1, x_2, y_1, y_2\\ \xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2\end{pmatrix}$$

$$\equiv\begin{cases}\displaystyle\int_0^\infty\int_0^\infty\cos\left\{\mu(x_1-\xi_1)-\rho_2\mu^{\frac{m}{p}}(y_1-\eta_1)+\nu(x_2-\xi_2)-\rho_2\nu^{\frac{n}{q}}(y_2-\eta_2)\right\}\\ \qquad\times\exp.\left[-\rho_1\mu^{\frac{m}{p}}(y_1-\eta_1)-\rho_1\nu^{\frac{n}{q}}(y_2-\eta_2)\right]d\mu d\nu & \begin{pmatrix}y_1>\eta_1\\ y_2>\eta_2\end{pmatrix}\\ 0 & \text{(ailleurs)}\end{cases}$$

vérifie certainement l'équation (9.1), considérée comme fonction de (x_1, x_2, y_1, y_2) et l'équation (9.2) comme fonction de $(\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2)$. Dans le cas où $\rho_1>0$, l'intégrale double converge absolument pour $\begin{pmatrix}y_1>\eta_1\\ y_2>\eta_2\end{pmatrix}$, et la convergence est uniforme sauf au voisinage de $y_1=\eta_1$ et $y_2=\eta_2$.

Il en est de même des intégrales doubles qu'on obtient en dérivant (9.5) un nombre quelconque de fois par rapport à $\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2$. Dans le cas où $\rho_1=0$, on ne voit pas immédiatement que l'intégrale double a un sens. On peut l'affirmer cependant (en supposant toujours $\eta_1 \neq y_1$ et $\eta_2 \neq y_2$) par une transformation de la forme

$$\int_0^\infty\int_0^\infty = \int_0^{h_1}\int_0^{h_2} + \int_{h_1}^\infty\int_0^{h_2} + \int_0^{h_1}\int_{h_2}^\infty + \int_{h_1}^\infty\int_{h_2}^\infty,$$

où h_1 et h_2 sont toutes les deux prises convenablement. On voit donc de même que l'intégrale double peut être dérivée un nombre fini de fois par rapport à $\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2$. Il est à remarquer ici que si $\rho_1<0$ on doit prendre $\begin{pmatrix} y_1<\eta_1 \\ y_2<\eta_2 \end{pmatrix}$ au lieu de $\begin{pmatrix} y_1>\eta_1 \\ y_2>\eta_2 \end{pmatrix}$. Par cette raison, la fonction U est appellée la *solution fondamentale* de notre équation.

10. En posant

$$(10.1)\qquad \Lambda=\mu(y_1-\eta_1)^{\frac{p}{m}}, \qquad \lambda=\nu(y_2-\eta_2)^{\frac{q}{n}},$$
$$\sigma=\frac{x_1-\xi_1}{(y_1-\eta_1)^{p/m}}, \qquad \tau=\frac{x_2-\xi_2}{(y_2-\eta_2)^{q/n}},$$

considérons l'intégrale double suivante :

$$(10.2)\qquad I_{s,t}(\sigma,\tau) \qquad \begin{pmatrix} s=0,\ 1,\ 2,\ \cdots \\ t=0,\ 1,\ 2,\ \cdots \end{pmatrix}$$
$$\equiv \frac{1}{4}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \Lambda^s\lambda^t \exp.\Big\{-\rho_1\Lambda^{\frac{m}{p}}-\rho_1\lambda^{\frac{n}{q}} + i\Big(\Lambda\sigma-\rho_2\Lambda^{\frac{m}{p}}+\lambda\tau-\rho_2\lambda^{\frac{n}{q}}\Big)\Big\}d\Lambda d\lambda$$
$$\equiv \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\Lambda^s \exp.\Big\{-(\rho_1+i\rho_2)\Lambda^{\frac{m}{p}}+i\Lambda\sigma\Big\}d\Lambda \times \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\lambda^t \exp.\Big\{-(\rho_1+i\rho_2)\lambda^{\frac{n}{q}}+i\lambda\tau\Big\}d\lambda$$
$$\equiv I_s(\sigma)I_t(\tau).$$

On a alors, pour a réel quelconque,

$$|I_s(\sigma)| \leqq \int_0^\infty |(\Lambda+ia)^s \exp.\Big\{-(\rho_1+i\rho_2)(\Lambda+ia)^{\frac{m}{p}}+i\Lambda\sigma-a\sigma\Big\}|\,d\Lambda$$
$$\leqq e^{-a\sigma}\int_0^\infty |(\Lambda+ia)^s \exp.\Big\{-(\rho_1+i\rho_2)(\Lambda+ia)^{\frac{m}{p}}+i\Lambda\sigma\Big\}|\,d\Lambda.$$

Or on a

$$-\Re\Big\{(\rho_1+i\rho_2)(\Lambda+ia)^{\frac{m}{p}}\Big\} \leqq -\frac{1}{2}\Lambda^{\frac{m}{p}}+\varkappa_1 a^{\frac{m}{p}},$$

où $\varkappa_1=\max_{0<\zeta<\infty}\Big\{\frac{1}{2}\zeta^{\frac{m}{p}}-\Re(\zeta+i)^{\frac{m}{p}}\Big\}$ qui est manifestement finie, et de plus, on a

$$|(\Lambda+i\alpha)^s| \leqslant \varkappa_2 \exp.\left\{\frac{1}{4}\left(\Lambda^{\frac{m}{p}}+\alpha^{\frac{m}{p}}\right)\right\},$$

où $\varkappa_2 = 2^{s^2} e^{-\frac{s}{2}}$, Donc on a

$$|I_s(\sigma)| \leqslant \varkappa_2 e^{-\sigma\alpha}\int_0^\infty \exp.\left\{-\frac{1}{4}\Lambda^{\frac{m}{p}}+\left(\varkappa_1+\frac{1}{4}\right)\alpha^{\frac{m}{p}}\right\}d\Lambda$$
$$= 2^{\frac{p}{m}}\Gamma\left(1+2^{-\frac{p}{m}}\right)\varkappa_2 \exp.\left\{-\sigma\alpha+\left(\varkappa_1+\frac{1}{4}\right)\alpha^{\frac{m}{p}}\right\}.$$

En prenant

$$\alpha = \left\{\frac{\sigma}{\frac{m}{p}\left(\varkappa_1+\frac{1}{4}\right)}\right\}^{\frac{m}{m-p}},$$

on peut encore écrire l'inégalité suivante :

$$|I_s(\sigma)| < k(k_1 s)^{\frac{p}{m}s} \exp.\left\{-A|\sigma|^{\frac{m}{m-p}}\right\},$$

où k est une constante et où k_1 et A sont des constantes qui ne dépendent que de m et p. On a de même

$$|I_t(\tau)| < k(k_2 t)^{\frac{q}{n}t} \exp.\left\{-B|\tau|^{\frac{n}{n-q}}\right\},$$

où k_2 et B sont des constantes qui ne dépendent que de n et q.

Par conséquent on a l'inégalité suivante :

$$(10.3)\qquad |I_{s,t}(\sigma,\tau)| < k(k_1 s)^{\frac{p}{m}s}(k_2 t)^{\frac{q}{n}t} \exp.\left\{-A|\sigma|^{\frac{m}{m-p}}-B|\tau|^{\frac{n}{n-q}}\right\}$$

D'autre part on a immédiatement

$$(10.4)\qquad \frac{\partial^{s+t}U}{\partial\xi_1^{\,s}\partial\xi_2^{\,t}} = \Re\left[(-i)^{s+t}(y_1-\eta_1)^{-\frac{p}{m}(s+1)}(y_2-\eta_2)^{-\frac{q}{n}(t+1)} I_{s,t}(\sigma,\tau)\right]$$
$$\begin{pmatrix} y_1>\eta_1 \\ y_2>\eta_2 \end{pmatrix},$$

qui démontre, grâce à (10.3), que la dérivée partielle $\dfrac{\partial^{s+t}U}{\partial\xi_1^{\,s}\partial\xi_2^{\,t}}$ tend vers zéro avec $\eta_1 \to y_1 - 0$ et $\eta_2 \to y_2 - 0$ $\left(\text{pour } \begin{matrix}\xi_1 \neq x_1 \\ \xi_2 \neq x_2\end{matrix}\right)$. On voit donc que la fonction U est continue avec ses dérivées partielles par rapport à ξ_1 et ξ_2 dans tout le domaine sauf au voisinage crucial du point ($\xi_1 = x_1$, $\xi_2 = x_2$, $\eta_1 = y_1$, $\eta_2 = y_2$).

On voit de même que les dérivées partielles de la fonction U par rapport à η_1 et η_2 (et donc à $\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2$) sont aussi continues dans tout le domaine sauf au voisinage crucial susdit.

11. On peut trouver les majorations des dérivées partielles de la fonction U de la manière suivante. Posons, pour cela, U sous la forme :

$$(11.1)\qquad U = (y_1-\eta_1)^{-\frac{p}{m}}(y_2-\eta_2)^{-\frac{q}{n}}\phi(\sigma,\tau),$$

où

$$(11.2)\qquad \phi(\sigma,\tau)=\int_0^\infty\int_0^\infty \cos\left(\rho_2\Lambda^{\frac{m}{p}}-\Lambda\sigma+\rho_2\lambda^{\frac{n}{q}}-\lambda\tau\right)\times\exp.\left(-\rho_1\Lambda^{\frac{m}{p}}-\rho_1\lambda^{\frac{n}{q}}\right)d\Lambda d\lambda.$$

On a alors

$$\begin{aligned}U_1=\Delta U&\equiv\frac{\partial^{p+q+m+n}}{\partial\xi_1^{\,p}\partial\xi_2^{\,q}\partial\eta_1^{\,m}\partial\eta_2^{\,n}}U\\&=\frac{\partial^{m+n}}{\partial\eta_1^{\,m}\partial\eta_2^{\,n}}\left\{(-1)^{p+q}(y_1-\eta_1)^{-\frac{p}{m}-\frac{p^2}{m}}(y_2-\eta_2)^{-\frac{q}{n}-\frac{q^2}{n}}\times\frac{\partial^{p+q}\phi}{\partial\sigma^p\partial\tau^q}\right\}\\&=(-1)^{p+q}\frac{\partial^{m+n}}{\partial\eta_1^{\,m}\partial\eta_2^{\,n}}\{(y_1-\eta_1)^h(y_2-\eta_2)^l f\}\\&\equiv(-1)^{p+q}\frac{\partial^{m+n}}{\partial\eta_1^{\,m}\partial\eta_2^{\,n}}\Phi',\end{aligned}$$

où l'on pose, pour abréger,

$$h=-\frac{p}{m}(p+1),\qquad l=-\frac{q}{n}(q+1),\qquad f=\frac{\partial^{p+q}\phi}{\partial\sigma^p\partial\tau^q}.$$

Or on a

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Phi'}{\partial\eta_1}&=-(y_1-\eta_1)^{h-1}(y_2-\eta_2)^l\left\{hf-\frac{p}{m}\sigma\frac{\partial f}{\partial\sigma}\right\},\\\frac{\partial\Phi'}{\partial\eta_2}&=-(y_1-\eta_1)^h(y_2-\eta_2)^{l-1}\left\{lf-\frac{q}{n}\tau\frac{\partial f}{\partial\tau}\right\}.\end{aligned}$$

En introduisant ici les symboles d'opérations

$$(11.3)\qquad \mathfrak{D}_h\equiv h-\frac{p}{m}\sigma\frac{\partial}{\partial\sigma},\qquad \overline{\mathfrak{D}}_l\equiv l-\frac{q}{n}\tau\frac{\partial}{\partial\tau},$$

$$D_{h,\,l}^{s,\,t}\equiv\mathfrak{D}_{h-s+1}\mathfrak{D}_{h-s+2}\cdots\mathfrak{D}_{h-1}\mathfrak{D}_h\overline{\mathfrak{D}}_{l-t+1}\overline{\mathfrak{D}}_{l-t+2}\cdots\overline{\mathfrak{D}}_{l-1}\overline{\mathfrak{D}}_l,$$

on a

$$\frac{\partial^{s+t}\Phi'}{\partial\eta_1^{\,s}\partial\eta_2^{\,t}}=(-1)^{s+t}(y_1-\eta_1)^{h-s}(y_2-\eta_2)^{l-t}D_{h,\,l}^{s,\,t}f\qquad\begin{pmatrix}s=1,\,2,\,3,\,\cdots\\t=1,\,2,\,3,\,\cdots\end{pmatrix}.$$

On a donc

$$(11.4)\qquad U_1=(-1)^{p+q+m+n}(y_1-\eta_1)^{h-m}(y_2-\eta_2)^{l-n}D_{h,\,l}^{m,\,n}f.$$

Or on a

$$D_{h,\,l}^{m,\,n}\equiv\sum_{s=0}^{m}\sum_{t=0}^{n}a_{s,\,t}\sigma^s\tau^t\frac{\partial^{p+s+q+t}}{\partial\sigma^{p+s}\partial\tau^{q+t}},$$

où $a_{s,\,t}\begin{pmatrix}s=0,\,1,\,2,\,\cdots,\,m\\t=0,\,1,\,2,\,\cdots,\,n\end{pmatrix}$ est une constante, et

$$h-m=-\frac{1}{m}\{m^2+p(p+1)\},\qquad l-n=-\frac{1}{n}\{n^2+q(q+1)\}.$$

On en déduit, grâce à (10.3),

$$(11.5)\qquad |U_1| \leqslant k \exp.\left\{-A|\sigma|^{\frac{m}{m-p}} - B|\tau|^{\frac{n}{n-q}}\right\},$$

où k désigne une constante.

Posons

$$U_\Theta = \Delta U_{\Theta-1} \qquad (\Theta = 1, 2, \ldots, \mathfrak{N}+3),$$

où $\mathfrak{N} = 2(m-1)+2(n-1)+2(p-1)+2(q-1)$. Il est alors aisé de voir qu'on peut trouver de même l'inégalité suivante de la même forme que (11.5) :

$$(11.6)\qquad |U_\Theta| \leqslant k \exp.\left\{-A|\sigma|^{\frac{m}{m-p}} - B|\tau|^{\frac{n}{n-q}}\right\}.$$

Par conséquent, si l'on désigne

$$(11.7)\qquad V = \sum_{\Theta=0}^{\mathfrak{N}+3} b_\Theta U_\Theta,$$

où b_Θ (en particulier $b_0 = 1$) sont des constantes qui seront déterminées plus loin, il est évident que cette fonction V vérifie l'équation (9.2), considérée comme fonction de $(\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2)$.

12. Nous pouvons maintenant démontrer que notre équation aux dérivées partielles (9.1) admet dans le domaine $\Omega\begin{pmatrix} -\infty \leqslant x_1, x_2 \leqslant \infty \\ 0 \leqslant y_1 \leqslant a \\ 0 \leqslant y_2 \leqslant b \end{pmatrix}$ une et une seule solution $u(x_1, x_2, y_1, y_2)$ satisfaisant aux conditions suivantes:

1° u est égale à la fonction donnée $P(x_1, x_2, y_2)$ sur $y_1 = 0$,

2° u est égale à la fonction donnée $Q(x_1, x_2, y_1)$ sur $y_2 = 0$,

3° le produit

$$(12.1)\qquad u(x_1, x_2, y_1, y_2) \exp.\left\{-A|x_1|^{\frac{2m}{m-2p}} - B|x_2|^{\frac{2n}{n-2q}}\right\} \text{ reste fini.}$$

Il suffit, en effet, de décider que la solution, nulle sur $y_1 = 0$ et sur $y_2 = 0$ et de plus satisfaisant à la condition (12.1) est nulle partout dans notre domaine Ω. Supposons donc que la solution $u(x_1, x_2, y_1, y_2)$ n'est pas nulle au voisinage d'un point $(x_1 = 0, x_2 = 0, y_1 = 0, y_2 = 0)$ mais que cette fonction est identiquement nulle sur $y_1 = 0$ et sur $y_2 = 0$. Désignons par $\mathfrak{M}_3$ une multiplicité d'ordre 3 dans notre domaine Ω. Parce que u et V satisfont respectivement aux équations aux dérivées partielles (9.1) et (9.2), on a

$$(11.2)\qquad 0 = \iiiint_\Omega \{VF(u) - u\Phi(V)\}\, d\Omega \qquad (d\Omega \equiv d\xi_1 d\xi_2 d\eta_1 d\eta_2)$$

$$= \iiiint_\Omega \left[\left\{V \frac{\partial^{m+n} u}{\partial \xi_1^{\,m} \partial \xi_2^{\,n}} - (-1)^{m+n} u \frac{\partial^{m+n} V}{\partial \xi_1^{\,m} \partial \xi_2^{\,n}}\right\}\right.$$

$$\left. - \left\{V \frac{\partial^{p+q} u}{\partial \eta_1^{\,p} \partial \eta_2^{\,q}} - (-1)^{p+q} u \frac{\partial^{p+q} V}{\partial \eta_1^{\,p} \partial \eta_2^{\,q}}\right\}\right] d\Omega.$$

Or on peut supposer que notre domaine Ω est limité par trois multiplicités d'ordre 3 :

$$y_1=0, \qquad y_2=0, \qquad \text{et } \mathfrak{M}_3 : y_1=Y(x_1, x_2, y_2)$$

qui n'est pas parallèle à $y_1=0$ ou à $y_2=0$. On peut donc en déduire l'égalité suivante :

$$(12.3) \qquad 0=\iiint_{\mathfrak{M}_3}\{\mathfrak{A}\cos(N,\xi_1)+\mathfrak{B}\cos(N,\xi_2)-\mathfrak{C}\cos(N,\eta_1) -\mathfrak{D}\cos(N,\eta_2)\}d\mathfrak{M}_3,$$

où N désigne la normale intérieure de cette $\mathfrak{M}_3$, et où

$$(12.4)\quad \begin{cases} \mathfrak{A}\equiv\sum_{s=0}^{m-1}(-1)^s\left\{\frac{\partial^s V}{\partial\xi_1^{\,s}}\,\frac{\partial^{(m-1-s)+n}u}{\partial\xi_1^{\,m-1-s}\partial\xi_2^{\,n}}+(-1)^n\frac{\partial^{s+n}V}{\partial\xi_1^{\,s}\partial\xi_2^{\,n}}\,\frac{\partial^{m-1-s}u}{\partial\xi_1^{\,m-1-s}}\right\},\\ \mathfrak{B}\equiv\sum_{t=0}^{n-1}(-1)^t\left\{\frac{\partial^t V}{\partial\xi_2^{\,t}}\,\frac{\partial^{m+(n-1-t)}u}{\partial\xi_1^{\,m}\partial\xi_2^{\,n-1-t}}+(-1)^m\frac{\partial^{m+t}V}{\partial\xi_1^{\,m}\partial\xi_2^{\,t}}\,\frac{\partial^{n-1-t}u}{\partial\xi_2^{\,n-1-t}}\right\},\\ \mathfrak{C}\equiv\sum_{s_1=0}^{p-1}(-1)^{s_1}\left\{\frac{\partial^{s_1}V}{\partial\eta_1^{\,s_1}}\,\frac{\partial^{(p-1-s_1)+q}u}{\partial\eta_1^{\,p-1-s_1}\partial\eta_2^{\,q}}\right.\\ \qquad\left.+(-1)^q\frac{\partial^{s_1+q}V}{\partial\eta_1^{\,s_1}\partial\eta_2^{\,q}}\,\frac{\partial^{p-1-s_1}u}{\partial\eta_1^{\,p-1-s_1}}\right\},\\ \mathfrak{D}\equiv\sum_{t_1=0}^{q-1}(-1)^{t_1}\left\{\frac{\partial^{t_1}V}{\partial\eta_2^{\,t_1}}\,\frac{\partial^{p+(q-1-t_1)}u}{\partial\eta_1^{\,p}\partial\eta_2^{\,q-1-t_1}}\right.\\ \qquad\left.+(-1)^p\frac{\partial^{p+t_1}V}{\partial\eta_1^{\,p}\partial\eta_2^{\,t_1}}\,\frac{\partial^{q-1-t_1}u}{\partial\eta_2^{\,q-1-t_1}}\right\}. \end{cases}$$

Si l'on détermine donc des constantes b_Θ dans (11.7) telles qu'on ait

$$(12.5)\quad \begin{cases} V=0,\\ \frac{\partial^s V}{\partial\xi_1^{\,s}}=0\ (s=1,2,\dots,m-1), \quad \frac{\partial^t V}{\partial\xi_2^{\,t}}=0\ (t=1,2,\dots,n-1),\\ \frac{\partial^{s_1}V}{\partial\eta_1^{\,s_1}}=0\ (s_1=1,2,\dots,p-1), \quad \frac{\partial^{t_1}V}{\partial\eta_2^{\,t_1}}=0\ (t_1=1,2,\dots,q-1),\\ \frac{\partial^{s+n}V}{\partial\xi_1^{\,s}\partial\xi_2^{\,n}}=0\ (s=0,1,2,\dots,m-2), \quad \frac{\partial^{m+t}V}{\partial\xi_1^{\,m}\partial\xi_2^{\,t}}=0\\ \qquad\qquad (t=0,1,2,\dots,n-2),\\ \frac{\partial^{s_1+q}V}{\partial\eta_1^{\,s_1}\partial\eta_2^{\,q}}=0\ (s_1=0,1,2,\dots,p-2), \quad \frac{\partial^{p+t_1}V}{\partial\eta_1^{\,p}\partial\eta_2^{\,t_1}}=0\\ \qquad\qquad (t_1=0,1,2,\dots,q-2),\\ IV\equiv(-1)^{m+n}\frac{\partial^{(m-1)+(n-1)}V}{\partial\xi_1^{\,m-1}\partial\xi_2^{\,n-1}}=(-1)^{p+q}\frac{\partial^{(p-1)+(q-1)}V}{\partial\eta_1^{\,p-1}\partial\eta_2^{\,q-1}}\\ \qquad\qquad \text{(partout sur } \mathfrak{M}_3) \end{cases}$$

$$=0$$

sur $\mathfrak{M}_3$, tandis que

$$(12.6)\qquad \frac{\partial W}{\partial \xi_2}\cos(N,\xi_1)+\frac{\partial W}{\partial \xi_1}\cos(N,\xi_2)-\frac{\partial W}{\partial \eta_2}\cos(N,\eta_1)$$
$$-\frac{\partial W}{\partial \eta_1}\cos(N,\eta_2)$$

est égale à la fonction $H(x_1, x_2, y_2)$ qui vérifie l'inégalité

$$|H|\leqslant k\exp.\left\{-A|\sigma|^{\frac{m}{m-p}}-B|\tau|^{\frac{n}{n-q}}\right\},$$

alors on a

$$(12.7)\qquad \iint_{\mathfrak{M}_3} uH d\mathfrak{M}_3=0,$$

ce qui donne[1] que la fonction u doit être nulle partout sur $\mathfrak{M}_3$. On voit ainsi que u est nulle partout sur $\mathfrak{M}_3$. Par conséquent on voit que u est nulle partout dans notre domaine Ω.

Notre problème de l'unicité des solutions de l'équation aux dérivées partielles (2.10) est ainisi démontré dans le cas où la série double (1.2) converge.

Nous tenons à la fin de ce mémoire à remercier M. le professeur Tosizô Matumoto, qui a bien voulu lire notre manuscrit et nous aider par quelques remarques très utiles dont nous avons tiré grand profit.

1. On consulte ici le mémoire de Georg Hamel: Über die Geometrieen, in denen die Geraden die Kürzesten sind (Inaugural-Dissertation, Göttingen 1901, pp. 1–91).

On the Excitation of O_{III}-ion in $2p^2$-Configuration by the Electron Impact

by **Shôtarô Miyamoto**

(Received April 21, 1941)

Summary

§ 1. In connection with the problem, discussed in the previous paper[1] on the gas temperature of planetary nebulae, we shall state in this paper the calculation of the effective cross-section of the oxygen ion O_{III} for impact excitation by free electron[2].

In Part I, we construct the wave equation for the system consisting of a O_{III} ion and of a free electron ; and give its solution according to Born's approximation. In Part II, the angular part of the function is integrated. The integration of the radial part is given in Part III. And finally in part IV, the effective cross-section of O_{III} for collisional excitation is given.

I. Formulation

§ 2. *Wave equation.* O_{III} consists of two saturated shells, 1s and 2s, each having two electrons and of an unsaturated one, 2p, with two electrons. We shall denote in the following the first four by I, II, III, IV, which will be often represented by latin letters i, j etc.; whereas the last two by 1 and 2 and colliding electron by 3.

The Schrödinger equation for the wave function ϕ, which describes the physical system consisting of an O_{III} ion and of a colliding electron is

$$[\sum \nabla_i^2 + \nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 - \frac{8\pi m}{h}(E-U)]\phi = 0, \qquad (2.1)$$

where the potential U is given by

$$U = V + V_0, \qquad (2.2)$$

where

1. These memoirs, **22** (1939) 249.
2. Recently, details of the calculatian of the same problem treated by Malcolm H. Hebb and Donald H. Menzel were published in Ap. J. **92** (1940) 408.

$$V \equiv \varepsilon^2\left(\sum_i \frac{1}{r_{i3}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{8}{r_3}\right) \tag{2.3}$$

represents the part of the potential which comes from the interaction between the colliding electron and the atom, and

$$V_0 = \varepsilon^2\left\{\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_i\left(\frac{1}{r_{i1}} + \frac{1}{r_{i2}} - \frac{8}{r_i}\right) - 8\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\right\} \tag{2.4}$$

the potential of the undisturbed atom ; ε being the elementary charge, r_{ab} the mutual distance between any two electrons a and b and r_a that of any electron a from the nucleus.

§ 3. *Direct Excitation.* As a first approximation, atomic electrons satisfy the wave equation of the undisturbed atom :

$$\left(\sum_i \nabla_i^2 + \nabla_1^2 + \nabla_2^2\right)\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2 ; (\boldsymbol{r}_i)) + \frac{8\pi^2 m}{h} \times (E - V_0)\,\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2 ; (\boldsymbol{r}_i)) = 0, \tag{3.1}$$

where heavy letters mean vectors as usual and $(\boldsymbol{r}_i)$ stands for $\boldsymbol{r}_{\mathrm{I}}, \boldsymbol{r}_{\mathrm{II}}, \boldsymbol{r}_{\mathrm{III}}, \boldsymbol{r}_{\mathrm{IV}}$, for simplicity's sake. Now, we denote by ψ_n a solution of this equation, viz., an eigen-function corresponding to state n, of which energy is E_n. In the following, throughout this paper, we shall use n for the initial state and n' for the excited final state.

In order to see the probability of direct excitation, by which process the impinging electron 3 is scattered inelastically and the atomic electrons are left in the excited state n', we have to determine the coefficient $F_{nn'}(\boldsymbol{r}_3)$ of $\psi_{n'}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2 ; (\boldsymbol{r}_i))$ in the expansion of ϕ :

$$\phi = \left(\sum_{n'} + \int dn'\right)\psi_{n'}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2 ; (\boldsymbol{r}_i))F_{nn'}(\boldsymbol{r}_3). \tag{3.2}$$

Summation and integration in (3.2) are to be referred to all the discrete and the continuous states n'. For large r, $F_{nn'}$ must have the asymptotic form :

$$F_{nn'}(\boldsymbol{r}) \sim e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f_{nn}(\theta) \qquad \text{for } n = n', \tag{3.3}$$

$$\sim \frac{e^{ik'r}}{r} f_{nn'}(\theta) \qquad \text{otherwise,}$$

where

$$k \equiv k_{nn} \equiv \frac{2\pi m}{h} v \tag{3.4}$$

$$k'^2 \equiv k_{nn'}^2 \equiv \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{1}{2} m v^2 - |E_n - E_{n'}|\right), \tag{3.5}$$

and e^{ikz} means the wave of the incident electron of velocity v along z-axis and of unit density, and θ means the angle of scattering. In-

serting into the Schrödinger equation the expressions (2.2–4) and (3.2), and multiplying it by $\psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\,;\,(\boldsymbol{r}_i))$ and then integrating it over the whole space of $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ and $(\boldsymbol{r}_i)$, we get[1]

$$(\Gamma_3^2+k'^2)F_{nn'}(\boldsymbol{r}_3)=\frac{8\pi m}{h^2}\int\psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\,;\,(\boldsymbol{r}_i))V\phi dv_1 dv_2(dv_i). \quad (3.6)$$

§ 4. *Exchange Excitation.* In order to see the probability of exchange excitation, by which one of the atomic electrons, e.g. 1, is expelled and the impinging electron 3 is captured by the ion, we express ϕ in another form, alternative with (3.2):

$$\phi=\left(\sum_{n'}+\int dn'\right)\psi_{n'}(\boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_2\,;\,(\boldsymbol{r}_i))G_{nn'}(\boldsymbol{r}_1), \quad (4.1)$$

with the assumption that $G_{nn'}$ has an asymptotic form:

$$G_{nn'}(\boldsymbol{r})\sim\frac{e^{ik'r}}{r}g_{nn'}(\theta) \qquad \text{for large } r. \quad (4.2)$$

Then, in the same way as in § 3, we obtain the equation for $G_{nn'}$:

$$(\Gamma_1^2+k'^2)G_{nn'}(\boldsymbol{r}_1)=\frac{8\pi m}{h^2}\int\psi_{n'}^*(\boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_2\,;\,(\boldsymbol{r}_i))V'\phi dv_3 dv_2(dv_i), \quad (4.3)$$

where

$$V'\equiv\varepsilon^2\left(\sum_i\frac{1}{r_{1i}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{13}}-\frac{8}{r_1}\right). \quad (4.4)$$

The exchange effect of higher order has been neglected, which is connected with electron of saturated shells, 1s and 2s.

§ 5. Equations (3.6) and (4.3) determine $F_{nn'}$ and $G_{nn'}$. We shall follow Born's procedure of approximation taking for ϕ in the second side of the equations the wave function of the configuration of the system before collision, neglecting all the interactions between electron waves and the ionic field:[2]

$$\phi=\psi_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\,;\,(\boldsymbol{r}_i))e^{ik\boldsymbol{n}_0\boldsymbol{r}_3}, \quad (5.1)$$

where $\boldsymbol{n}_0$ is the unit vector in the direction of the positive z-axis. Then by inserting (5.1) into (3.6) and (4.5) and solving, we get

$$F_{nn'}(\boldsymbol{r})\sim\frac{e^{ik'r}}{r}f_{nn'}(\theta) \quad (5.2)$$

$$G_{nn'}(\boldsymbol{r})\sim\frac{e^{ik'r}}{r}g_{nn'}(\theta) \quad (5.3)$$

---

1. We shall spare with the spin coordinate, as it can easily be seen when it is necessary to consider of.

2. Hebb (loc. cit.) takes the wave function distorted by the ionic field for the colliding electron insteaed of the plane wave approximation. The final result is largely different from ours. It seems that the crosssection is much affected by the starting assumption. For slow collision, plane wave approximation has no theoretical warrant. For distorted wave, perturbing term $V_{nn'}$ becomes very large for small k'.

with

$$f_{m'}(\theta)=\frac{-1}{2\pi a_0}\int e^{i(k\boldsymbol{n}_0-k'\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}_3}\left(\sum_i\frac{1}{r_{3i}}+\frac{1}{r_{13}}+\frac{1}{r_{23}}-\frac{8}{r_3}\right)$$
$$\times\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))\psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))dv_1dv_2(dv_i)dv_3 \qquad (5.4)$$

$$g_{m'}(\theta)=\frac{-1}{2\pi a_0}\int e^{i(k\boldsymbol{n}_0\boldsymbol{r}_3-k'\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1)}\left(\sum_i\frac{1}{r_{1i}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{13}}-\frac{8}{r_2}\right)$$
$$\times\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))\psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))dv_3dv_2(dv_i)dv_1, \qquad (5.5)$$

where $\boldsymbol{n}$ is the unit vector in the direction of scattering $\boldsymbol{r}$, and a_0 the Bohr's radius of hydrogen.

§ 6. *f-term.* The full expression of this term has been given by (5.4), in which the contribution from $\frac{8}{r_3}$ and $\sum_i\frac{1}{r_{3i}}$ vanishes. Thus only the contributions from $\frac{1}{r_{13}}$ and $\frac{1}{r_{23}}$ remain in (5.4).

Integrating them with respect to v_3, we get

$$f_{m'}(\theta)=\frac{-1}{2a_0K'^2}\int\left(\sum_{\alpha=1,2}e^{i(k\boldsymbol{n}_0-k'\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}_\alpha}\right)$$
$$\times\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))\psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))dv_1dv_2(dv_i) \qquad (6.1)$$
$$K'^2=|k\boldsymbol{n}_0-k'\boldsymbol{n}|^2. \qquad (6.2)$$

According to our approximation (§ 4), $\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))$ will be of the form:

$$\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))=\psi_{1s}(\boldsymbol{r}_\mathrm{I})\psi_{1s}(\boldsymbol{r}_\mathrm{II})\psi_{2s}(\boldsymbol{r}_\mathrm{III})\psi_{2s}(\boldsymbol{r}_\mathrm{IV})\Phi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2), \qquad (6.3)$$

where $\Phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ is the wave function of two 2p-electrons, and antisymmetric with respect to them. Their radial parts must be of the same form, so that $\Phi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ can be written as

$$\Phi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{R(r_1)}{r_1}\frac{R(r^2)}{r_2}\Psi_n(\boldsymbol{n}_1,\boldsymbol{n}_2), \qquad (6.4)$$

Ψ_n being the angular part, and n_1 and n_2 are the unit vectors in the directions $\boldsymbol{r}_1$ and $\boldsymbol{r}_2$ respectively. Thus (6.1) is reduced to

$$f_{m'}(\theta)=\frac{-1}{2a_0K'^2}\int_0^\infty\!\!\int R^2(r_1)dr_1R^2(r_2)dr_2\int\left(\sum_\alpha e^{i(k\boldsymbol{n}_0-k'\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}_\alpha}\right)$$
$$\times\Psi_n(\boldsymbol{n}_1,\boldsymbol{n}_2)\Psi^*_{n'}(\boldsymbol{n}_1,\boldsymbol{n}_2)\sin\theta_1\sin\theta_2d\theta_1d\theta_2d\phi_1d\phi_2. \qquad (6.5)$$

Taking the positive z-axis in the direction of $\boldsymbol{n}_0$, and making use of the polar coordinate, the exponent in (6.5) becomes

$$(k\boldsymbol{n}_0-k'\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}_\alpha=r_\alpha(k\cos\theta_\alpha-k'\cos\theta_\alpha\cos\theta-k'\sin\theta_\alpha\sin\phi_\alpha\sin\theta). \qquad (6.6)$$

§ 7. *g-term.* The expression of this term is given by (5.5). Contributions from terms $\sum_i\frac{1}{r_{1i}}$, $\frac{8}{r_1}$ and $\frac{1}{r_{12}}$ are to vanish, and we have

$$g_{nn'}(\theta)=\frac{-1}{2\pi a_0}\int e^{i(k\boldsymbol{n}_0\boldsymbol{r}_3-k'\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1)}\frac{1}{r_{13}}$$
$$\times\psi_n(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))\psi^*_{n'}(\boldsymbol{r}_3,\boldsymbol{r}_2;\ (\boldsymbol{r}_i))dv_3dv_2(dv_i)dv_1, \qquad (7.1)$$

or expanding $\frac{1}{r_{13}}$ by Legendre functions, we obtain

$$g_{nn'}(\theta)=\frac{-1}{2\pi a_0}\int_0^\infty\int\int R(r_1)r_1dr_1R(r_3)r_3dr_3R^2(r_2)dr_2\times$$
$$\times\sum_{\alpha=0}^{\infty}\sum_{\beta=-\alpha}^{\alpha}\int\Psi^*_{n'}(\boldsymbol{n}_3,\boldsymbol{n}_2)\Psi_n(\boldsymbol{n}_1,\boldsymbol{n}_2)\gamma_\alpha\frac{(\alpha-|\beta|)!}{(\alpha+|\beta|)!}\times$$
$$\times P^\beta_\alpha(\cos\theta_1)P^\beta_\alpha(\cos\theta_3)e^{i\beta(\phi_1-\phi_3)}\times$$
$$\times e^{i(k\boldsymbol{n}_0\boldsymbol{r}_3-k'\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1)}\sin\theta_1\sin\theta_3d\theta_1d\theta_3d\phi_1d\phi_3\sin\theta_2d\theta_2d\phi_2, \qquad (7.2)$$

with

$$k\boldsymbol{n}_0\boldsymbol{r}_3-k'\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1=kr_3\cos\theta_3-k'r_1(\sos\theta_1\sos\theta+\sin\theta_1\sin\phi_1\sin\theta) \qquad (7.3)$$

$$\gamma_\alpha\equiv\frac{r_1^\alpha}{r_3^{\alpha+1}}\ \text{or}\ \frac{r_3^\alpha}{r_1^{\alpha+1}}\quad\text{according as } r_1\leqslant r_3 \text{ or } r_1\geqslant r_3 \qquad (7.4)$$

II. Integration of Angular Part

§ 8. *$2p^2$-configuration.* For O_{III}-ion, $2p^2$-configuration forms a group of lowest levels; levels of other configurations lying far above it. Hence from the astrophysical point of view, we may limit ourselves to consider the transitions occuring within the levels[1] of this configuration. The energy levels of this configuration are $^1S_0$, $^1D_2$ and ^3P (cf. fig. 1 of our previous paper), and can be characterized fairly approximately by the Russell-Saunder coupling. In analogy to the terminology of J. C. Boyce and others[2] with respect to the forbidden transitions, we use the words *nebular excitation* for the impact excitation $^3P\rightarrow{}^1D_2$, *auroral excitation* for $^1D_2\rightarrow{}^1S_0$, and *transauroral excitation* for $^3P\rightarrow{}^1S_0$.

§ 9. To integrate $f_{nn'}(\theta)$ and $g_{nn'}(\theta)$, we must first express the eigen-functions of the state in terms of the zero-order states $u(n, l, m_l, m_s)$, characterized by the set of quantum numbers n, l, m_l, m_s of individual electrons:

$$\Psi(^3P^0_0)=\frac{1}{\sqrt{3}}\Big[\Phi(0^+,-1^+)-\frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$\times\{\Phi(1^+,-1^-)+\Phi(1^-,-1^+)\}+\Phi(1^-,0^-)\Big]$$

---

1. Following E. U. Condon, we use throughout this paper the word *state* as a quantum state without any degeneration and *level* as an ensemble of states which have approximately the same energy. Cf. Condon and Shortley, The Theory of Atomic Spectra (1934) 217.

2. J. C. Boyce, D. H. Menzel and C. H. Payne, Proc. Nat. Acad. Sci. **19** (1933) 581,

$$\Psi(^3P_1^1)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\{\Phi(1^+,0^-)+\Phi(1^-,0^+)\}-\Phi(1^+,-1^+)\right]$$

$$\Psi(^3P_1^0)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(1^-,0^-)-\Phi(0^+,-1^+)]$$

$$\Psi(^3P_1^{-1})=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Phi(1^-,-1^-)-\frac{1}{\sqrt{2}}\{\Phi(0^+,-1^-)+\Phi(0^-,-1^+)\}\right]$$

$$\Psi(^3P_2^2)=\Phi(1^+,0^+)$$

$$\Psi(^3P_2^1)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\{\Phi(1^+,0^-)+\Phi(1^-,0^+)\}+\Phi(1^+,-1^+)\right]$$

$$\Psi(^3P_2^0)=\frac{1}{\sqrt{6}}[\Phi(1^-,0^-)+\sqrt{2}\{\Phi(1^+,-1^-)+\Phi(1^-,-1^+)\}+\Phi(0^+,-1^+)]$$

$$\Psi(^3P_2^{-1})=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Phi(1^-,-1^-)+\frac{1}{\sqrt{2}}\{\Phi(0^+,-1^-)+\Phi(0^-,-1^+)\}\right]$$

$$\Psi(^3P_2^{-2})=\Phi(0^-,-1^-)$$

$$\Psi(^1D_2^2)=\Phi(1^+,1^-)$$

$$\Psi(^1D_2^1)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(1^+,0^-)-\Phi(1^-,0^+)]$$

$$\Psi(^1D_2^0)=\frac{1}{\sqrt{6}}[\Phi(1^+,-1^-)-\Phi(1^-,-1^+)+2\Phi(0^+,0^-)]$$

$$\Psi(^1D_2^{-1})=\frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(0^+,-1^-)-\Phi(0^-,-1^+)]$$

$$\Psi(^1D_2^{-2})=\Phi(-1^+,-1^-)$$

$$\Psi(^1S_0^0)=\frac{1}{\sqrt{3}}[\Phi(1^+,-1^-)-\Phi(1^-,-1^+)-\Phi(0^+,0^-)] \qquad (9.1)$$

where we denote the wave functions as $\Psi(^{2S+1}L_J^M)$ instead of $\Psi_n(\boldsymbol{n}_1,\boldsymbol{n}_2)$, and for any two electrons a and b we put

$$\Phi(m_l^{\pm},m_l'^{\pm})=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\omega_a(m_l^{\pm}) & \omega_b(m_l^{\pm})\\ \omega^a(m_l'^{\pm}) & \omega_b(m_l'^{\pm})\end{vmatrix}, \qquad (9.2)$$

where spin components are specified by superscribing signs $\pm$; and $\omega(m_l^{\pm})$ means the angular part of the wave function $u(n,l,m_l.m_s)$, viz.

$$u(n,l,m_l,m_s)=\frac{R_{nl}(r)}{r}\omega(m_l^{\pm}), \qquad (9.3)$$

where

$$\omega(m_l^{\pm})=\Theta(l,m_l)\Phi(m_l)\sigma(m_s) \qquad (9.4)$$

$$\Theta(l,m)=(-)^m\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_l^m(\cos\theta) \qquad (9.5)$$

$$\Theta(l,-m)=\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,P_l^m(\cos\theta)\quad(m\geqslant 0)$$

$$\Phi(m)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \tag{9.6}$$

and $\sigma(m_s)$, the spin eigen-function. We shall use afterwards the notation $\omega(m_l)$ dropping the spin factor from $\omega(m_l^{\pm})$, i. e.

$$\omega(m_l)=\Theta(l, m_l)\Phi(m_l) \tag{9.7}$$

§ 10. *Exchange term.* Integrating (7.2) with respect to v_2 and spin coordinates of 1-and 3-electrons, we obtain

$$g_{mm'}(\theta)=\frac{-1}{2\pi a_0}\int_0^{\infty}R(r_1)R(r_3)r_1r_3dr_1dr_3Z(n, n'), \tag{10.1}$$

where Z is given in Table I.

Table I.

transition	Z	transition	Z
I. $^1D_2\rightarrow{}^1S_0$		$^3P_1^{\pm1}$, $^1D_2^{\pm1}$	$\frac{1}{4}\zeta_{10}$
$^1D_2^{\pm2}$, $^1S_0^0$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\zeta_{11}$	$^3P_1^0$, $^1D_2^{\pm1}$	$\frac{1}{4}(\zeta_{00}-\zeta_{-11}+\zeta_{11})$
$^1D_2^{\pm1}$, $^1S_0^0$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\zeta_{10}-\zeta_{01})$	$^3P_1^{\pm1}$, $^1D_2^0$	0
$^1D_2^0$, $^1S_0^0$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}(\zeta_{00}+\zeta_{-11})$	$^3P_1^0$, $^1D_2^0$	0
II. $^3P\rightarrow{}^1S_0$		$^3P_2^2$, $^1D_2^2$	$\frac{1}{2}\zeta_{01}$
$^3P_0^0$, $^1S_0^0$	$\frac{1}{3}(\zeta_{10}+\zeta_{01})$	$^3P_2^{-2}$, $^1D_2^{-2}$	$\frac{1}{2}\zeta_{01}$
$^3P_1^{\pm1}$, $^1S_0^0$	0	$^3P_2^2$, $^1D_2^{-2}$	0
$^3P_1^0$, $^1S_0^0$	0	$^3P_2^{-2}$, $^1D_2^2$	0
$^3P_2^{\pm2}$, $^1S_0^0$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(\zeta_{10}+\zeta_{01})$	$^3P_2^{\pm1}$, $^1D_2^{\pm2}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\zeta_{11}$
$^3P_2^{\pm1}$, $^1S_0^0$	0	$^3P_2^0$, $^1D_2^{\pm2}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\zeta_{01}$
$^3P_2^0$, $^1S_0^0$	$\frac{1}{3\sqrt{2}}(\zeta_{10}+\zeta_{01})$	$^3P_2^2$, $^1D_2^1$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\zeta_{-11}-\zeta_{00})$
III. $^3P\rightarrow{}^1D_2$		$^3P_2^{-2}$, $^1D_2^{-1}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\zeta_{-11}-\zeta_{00})$
$^3P_0^0$, $^1D_2^{\pm2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}\zeta_{01}$	$^3P_2^2$, $^1D_2^{-1}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\zeta_{11}$
$^3P_0^0$, $^1D_2^{\pm1}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(\zeta_{00}-\zeta_{-11}-\zeta_{11})$	$^3P_2^{-2}$, $^1D_2^1$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\zeta_{11}$
$^3P_0^0$, $^1D_2^0$	$\frac{\sqrt{2}}{6}\zeta_{01}-\sqrt{\frac{2}{3}}\zeta_{10}$	$^3P_2^{\pm1}$, $^1D_2^{\pm1}$	$\frac{1}{4}\zeta_{10}$
$^3P_1^{\pm1}$, $^1D_2^{\pm2}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\zeta_{11}$	$^3P_2^0$, $^1D_2^{\pm1}$	$\frac{1}{4\sqrt{3}}(\zeta_{00}-\zeta_{11}-\zeta_{-11})$
$^3P_1^0$, $^1D_2^{\pm2}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\zeta_{01}$	$^3P_2^{\pm2}$, $^1D_2^0$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(2\zeta_{10}-\zeta_{01})$
		$^3P_2^{\pm1}$, $^1D_2^0$	0
		$^3P_2^0$, $^1D_2^0$	$\frac{1}{6}(2\zeta_{10}-\zeta_{01})$

$\zeta_{m_l m_l'}$ is the quantity obtained from the angular part of $g_{mm'}(\theta)$ on replacing $\Psi_n^* \Psi_n$ by $\omega_1(m_l)\omega_3(m_l')$:

$$\zeta_{m_l m_l'} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \sum_{\beta=-\alpha}^{\alpha} \int \omega_1(m_l)\omega_3(m_l') \gamma_\alpha \frac{(\alpha-|\beta|)!}{(\alpha+|\beta|)!} P_\alpha^{|\beta|}(\cos\theta_1) P_\alpha^{|\beta|}(\cos\theta_3)$$
$$\times e^{i(\phi_1-\phi_3)} e^{i(k\boldsymbol{n}_0\boldsymbol{r}_3 - k'\boldsymbol{n}\boldsymbol{r}_1)} \sin\theta_1 \sin\theta_3 d\theta_1 d\theta_3 d\phi_1 d\phi_3. \qquad (10.2)$$

For transauroral and nebular excitations, viz. for cases II and III in Table I, sign of $Z(n, n')$ is omitted, since $f_{mm'}(\theta)$ vanishes in these cases, and the sign of $g_{mm'}(\theta)$ becomes indifferent to the calculation of the scattering intensity. (cf. § 17).

§ 11. We have next to evaluate $\zeta_{m_l m_l'}$. The result of calculation is as follows:

$$\zeta_{11} = \zeta_{-1-1} = 3\pi^2 (kr_3)^{-3/2} (k'r_1)^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{1}{2\alpha+1}$$
$$\times \gamma_\alpha J_{\alpha+1/2}(kr_3)[P_{\alpha+1}^2(\cos\theta) J_{\alpha+3/2}(k'r_1) + P_{\alpha-1}^2(\cos\theta) J_{\alpha-1/2}(k'r_1)]$$

$$\zeta_{1-1} = \zeta_{-11} = -3\pi^2 (kr_3)^{-3/2} (k'r_1)^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1)}{2\alpha+1}$$
$$\times \gamma_\alpha J_{\alpha+1/2}(kr_3)[P_{\alpha+1}(\cos\theta) J_{\alpha+3/2}(k'r_1) + P_{\alpha-1}(\cos\theta) J_{\alpha-1/2}(k'r_1)]$$

$$\zeta_{01} = \zeta_{0-1} = -3\pi^2 (kr_3)^{-3/2} (k'r_1)^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{1}{2\alpha+1} \gamma_\alpha J_{\alpha+1/2}(kr_3)$$
$$\times [\alpha P_{\alpha+1}^1(\cos\theta) J_{\alpha+3/2}(k'r_1) + (\alpha+1) P_{\alpha-1}^1(\cos\theta) J_{\alpha-1/2}(k'r_1)]$$

$$\zeta_{10} = \zeta_{-10} = -i 3\pi^2 (kr_3)^{-1/2} (k'r_1)^{-1/2} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{1}{(2\alpha+1)^2} \gamma_\alpha [(\alpha+1) J_{\alpha+3/2}(kr_3)$$
$$- \alpha J_{\alpha-1/2}(kr_3)][P_{\alpha+1}^1(\cos\theta) J_{\alpha+3/2}(k'r_1) + P_{\alpha-1}^1(\cos\theta) J_{\alpha-1/2}(k'r_1)]$$

$$\zeta_{00} = 3\pi^2 (kr_3)^{-1/2} (k'r_1)^{-1/2} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{1}{(2\alpha+1)^2} \gamma_\alpha [(\alpha+1) J_{\alpha+2/3}(kr_3) - \alpha J_{\alpha+1/2}(kr_3)]$$
$$\times [(\alpha+1) P_{\alpha+1}(\cos\theta) J_{\alpha+3/2}(k'r_1) - \alpha P_{\alpha-1}(\cos\theta) J_{\alpha-1/2}(k'r_1)], \qquad (11.1)$$

where P and J are Legendre and Bessel functions respectively.

§ 12. *Direct term.* $f_{mm'}(\theta)$ vanishes for intersystem excitations, since the initial and the final levels are of opposite symmetry. Thus this term appears only in the auroral excitation, ${}^1D_2 \rightarrow {}^1S_0$.

The computation of $f_{mm'}(\theta)$ of (6.5) is similar to the previous case. The angular part of $f_{mm'}(\theta)$ is expressed by the linear combination of terms such as

$$\eta m_l, m_l';\ m_l'', m_l''' = \int \left(\sum_\alpha e^{i(k\boldsymbol{n}_0 - k'\boldsymbol{n})\boldsymbol{r}_\alpha}\right)$$
$$\times \omega_1(m_l)\omega_1(m_l')\omega_2(m_l'')\omega_2(m_l''')\sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2. \qquad (12.1)$$

η vanishes if both $m_l + m_l'$ and $m_l'' + m_l'''$ differ from zero. Integrating it, we obtain finally,

$$f_{mm'}(\theta) = \frac{-1}{2a_0 K'^2} \int_0^\infty R^2(r) X(n, n') dr \qquad (12.2)$$

$$X(^1D_2^{\pm 2}, {}^1S_0^0)=\frac{2}{\sqrt{3}}\eta_{1,1;1,-1}$$

$$X(^1D_2^{\pm 1}, {}^1S_0^0)=\sqrt{\frac{2}{3}}(\eta_{1,-1;1,0}-\eta_{0,0;0,1}) \qquad (12.3)$$

$$X(^1D_2^{0}, {}^1S_0^0)=\frac{\sqrt{2}}{3}(\eta_{1,-1;1,-1}-\eta_{0,0;0,1})$$

$$\eta_{1,1;1,-1}=\eta_{-1,-1;1,-1}=-\frac{3}{4}\sqrt{\frac{2\pi}{rK'}}\sin^2\psi J_{5/2}(rK')$$

$$\eta_{1,-1;1,0}=\eta_{1,-1;-1,0}=\frac{3}{4}\sqrt{\frac{2\pi}{rK'}}\sin\psi J_{3/2}(rK')$$

$$\eta_{0,0;0,1}=\eta_{0,0;0,-1}=\frac{-3i}{8}\sqrt{\frac{2\pi}{rK'}}$$
$$\cos\psi\sin\psi J_{5/2}(rK') \qquad (12.4)$$

$$\eta_{1,-1;1,-1}=\sqrt{\frac{2\pi}{rK'}}(J_{1/2}(rK')+P_2(\cos\psi)J_{5/2}(rK'))$$

$$\eta_{0,0;0,0}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{2\pi}{rK'}}(J_{1/2}(rK')-2P_2(\cos\psi)J_{5/2}(rK'))$$

$$\sin\psi=k'\sin\theta/K' \qquad (12.5)$$

III. Integration of Radial Part.

§ 13. *Exchange term.* As is seen from (10.1) and Table I, $g_{mm'}(\theta)$ is given by the linear combination of terms such as

$$g_{[m_l, m_l']}(\theta)=\frac{-1}{2\pi a_0}\int R(r_1)R(r_3)\zeta_{m_l, m_l'}\, r_1 r_3 dr_1 dr_3. \qquad (13.1)$$

To work out this integral, we first transform r and k to the atomic scale by putting:

$$\xi=r/a_0, \qquad \varkappa=ka_0 \qquad \text{and} \quad \varkappa'=k'a_0 \qquad (13.2)$$

If we designate by $\zeta_{m_l, m_l'}(\xi, \varkappa)$ the expression which is obtained formally from $\zeta_{m_l m_l'}$ by replacing r and k therein by the new variables ξ and $\varkappa$, we get

$$g_{[m_l, m_l']}(\theta)=\frac{-a_0}{2\pi}\int R(\xi_1)R(\xi_3)\zeta_{m_l, m_l'}(\xi, \varkappa)\xi_1\xi_3 d\xi_1 d\xi_3. \qquad (13.3)$$

For 2p-electron, the radial part $R(\xi)$ is well represented by the simple exponential function,

$$R(\xi)=\xi^2(ae^{-c\xi}+be^{-d\xi})=\xi^2\bar{R}(\xi), \qquad (13.4)$$

where a, b and c, d are characteristic constants of the ion.

From (13.3), (13.4) and (11.1) we obtain after some calculation,

$$g_{[1,1]}(\theta)=\frac{-3\pi}{2}a_0\sum_{\alpha=1}^{\infty}\frac{1}{2\alpha+1}\int_0^{\infty}\bar{R}(\xi_3)\frac{\xi_3^3}{(\varkappa\xi_3)^{3/2}}J_{\alpha+1/2}(\varkappa\xi_2)$$

$$\times\left[\xi_3^{\alpha}\left\{P_{\alpha+1}^{2}(\theta)\int_{\xi_3}^{\infty}\bar{R}(\xi_1)\frac{J_{\alpha+3/2}(\chi'\xi_1)}{\sqrt{\chi'\xi_1}}\xi_1^{2-\alpha}d\xi_1+P_{\alpha-1}^{2}(\theta)\right.\right.$$
$$\times\left.\int_{\xi_3}^{\infty}\bar{R}(\xi_1)\frac{J_{\alpha-1/2}(\chi'\xi_1)}{\sqrt{\chi'\xi_1}}\xi_1^{2-\alpha}d\xi_1\right\}+\frac{1}{\xi_3^{\alpha+1}}\left\{P_{\alpha+1}^{2}(\theta)\int_{0}^{\xi_3}\bar{R}(\xi_1)\frac{J_{\alpha+3/2}(\chi'\xi_1)}{\sqrt{\chi'\xi_1}}\right.$$
$$\times\left.\left.\xi_1^{\alpha+3}d\xi_1+P_{\alpha-1}^{2}(\theta)\int_{0}^{\xi_3}\bar{R}(\xi_1)\frac{J_{\alpha-1/2}(\chi'\xi_1)}{\sqrt{\chi'\xi_1}}\xi_1^{\alpha+3}d\xi_1\right\}\right]d\xi_3 \qquad (13.5)$$

and similar expressions.

$\chi'\xi$ is small for the case of astrophysical interest. Hence, this can be evaluated by the series expansion. Formulae are too complicated to reproduce here.

§ 14. *Direct term.* $f_{mm'}(\theta)$ is also given by the linear combination of

$$f[m_l, m_l' : m_l'', m_l'''](\theta)=\frac{-1}{2a_0K'^2}\int_0^{\infty}R^2(r)\eta_{m_l, m_l'\,;\, m_l'', m_l'''}dr. \qquad (14.1)$$

Making the transformation (13.2), we have

$$f[m_l, m_l'\,;\, m_l'', m_l'''](\theta)=\frac{-a_0}{2K^2}\int_0^{\infty}R^2(r)\eta_{m_l, m_l\,;\, m_l'', m_l'''}(\xi, \chi)d\xi, \qquad (14.2)$$

where

$$K^2=\frac{1}{a_0}K'^2=\chi^2+\chi'^2-2\chi\chi'\cos\theta. \qquad (14.3)$$

$\eta_{m_l, m_l'\,;\, m_l'', m_l'''}(\xi, \chi)$ is the expression which is obtained from $\eta_{m_l, m_l'\,;\, m_l'', m_l'''}$ by replacing formally ξ and K, for r and K' respectively, although η does not alter its value by such substitution in the present case.

Evaluation of (14.2) is simple. We obtain

$$f_{[1,1;\,1,-1]}(\theta)=\sqrt{\pi}\,a_0\frac{1}{(2K)^{5/2}}P_2^2(\cos\psi)\Omega\binom{5/2+1}{5/2}$$
$$f_{[1,-1;\,1,0]}(\theta)=\sqrt{\pi}\,a_0\frac{-1}{(2K)^{5/2}}P_1^1(\cos\psi)\Omega\binom{3/2+2}{3/2}$$
$$f_{[0,0;\,0,1]}(\theta)=\sqrt{\pi}\,a_0\frac{i}{2(2K)^{5/2}}P_2^1(\cos\psi)\Omega\binom{5/2+1}{5/2}$$
$$f_{[1,-1;\,1,-1]}(\theta)=\sqrt{\pi}\,a_0\frac{-4}{(2K)^{5/2}}\left[\Omega\binom{1/2+3}{1/2}+P_2(\cos\psi)\Omega\binom{5/2+1}{5/2}\right]$$
$$f_{[0,0;\,0,0]}(\theta)=\sqrt{\pi}\,a_0\frac{-1}{(2K)^{5/2}}\left[\Omega\binom{1/2+3}{1/2}-2P_2(\cos\psi)\Omega\binom{5/2+1}{5/2}\right] \qquad (14.4)$$

where

$$\Omega\binom{x}{y}=a^2I_y^x(2c, K)+2abI_y^x(c+d, K)+b^2I_y^x(2d, K) \qquad (14.5)$$
$$I_y^x(c, K)=\int_0^{\infty}e^{-c\xi}J_y(K\xi)\xi^x d\xi.$$

IV. Effective Cross Section

§ 15. *Hartree Field for O_{III}.* It is well know that a complex atom is well characterized by the Hartree fields, which is given in a style of numerical table. But it is incovenient for practical use. J. C. Slater[1] has pointed out that they can be reproduced with considerable order of accuracy by some simple analytic expressions. In our calculation, Hartree field for 2p-state appears in the expression of $g_{mm'}(\theta)$ and $f_{mm'}(\theta)$, as the factor $R(\xi)$. Hartree Field for O_{III} has been already obtained by himself and M. M. Black[2], so that we are only to determine the constants in the analytic expression (13.4). Following T. R. Running's method[3] we obtain

$$a=5.00 \qquad b=11.5 \qquad c=2.03 \qquad d=3.98 \qquad (15.1)$$

§ 16. *Energy of $2p^2$-configuration.* There are three levels ^3P, $^1D_2$, and $^1S_0$ in $2p^2$-configuration. Since they are all of the same symmetry, transitions within them are not dipole. E. U. Condon[4] shows that even magnetic dipole and quadrupole transition probability vanish for $^1D_2 \rightarrow {}^3P_0$ and $^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$ and this is nearly so for $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$. Of remaining four transitions, three which are associated with the emission lines in observable region, are of astrophysical interest. They are observed in gaseous nebulae: nebular lines $N_1(^1D_2 \rightarrow {}^3P_1)$, $N_2(^1D_2 \rightarrow {}^3P_2)$ of wave length λ 5007 Å and λ 4959 Å respectively, and auroral line $^1S_0 \rightarrow {}^1D_2$ at λ 4363 Å.

The energy differences within these levels, expressed in terms of equivalent electron velocity, v, are as follows.

Table II.

	$^3P_1-{}^1D_2$	$^3P_2-{}^1D_2$	$^1D_2-{}^1S_0$	$^3P_1-{}^1S_0$	$^3P_2-{}^1S_0$
v in 10^8 cm/sec	0.936	0,932	0.998	1.368	1.365

These v are just the threshold value for each excitation. For instance, the colliding electron must have the velocity larger than 0.936×10^8 cm/sec to excite the ion from $^3P_1$ to $^1D_2$.

§ 17. *Effective cross section.* As has been stated in § 4, we assume that the elctrons of saturated shells are concerned only with

1. L. C. Slater, Phys. Rev. **42** (1932) 33.
2. D. R. Hartree and M. M. Black, Proc. Roy. Soc. A. **139** (1933) 311.
3. T. R. Running, Empirical Formulas (1917) § 17.
4. E. U. Condon, Ap. J. **79** (1934) 217.

the average atomic field, and that the 2p-and the impinging electons obey Fermi statistics. Then, for the unpolarized beam of the impinging electron, both $f_{nn'}(\theta)$ and $g_{nn'}(\theta)$ are to be combined with to give the scattering intensity as

$$I_{nn'}(\theta)d\omega=\frac{k'}{k}|f_{nn'}(\theta)-g_{nn'}(\theta)|^2 d\omega, \qquad (17.1)$$

where $d\omega$ means elementary solid angle.

The effective cross section of the excitedation $n\rightarrow n'$ is then given by

$$Q_{nn'}(v)=2\pi\int_0^\infty I_{nn'}(\theta)\sin\theta d\theta. \qquad (17.2)$$

$Q_{nn'}$ between *states* n and n' are combined to give the cross section between *levels* ${}^1S_0^0$, ${}^1D_2$ and ${}^3P$ as follows:

Auroral dxcitation $$Q_{DS}(v)=\frac{1}{5}\sum_M Q^1D_2^M\rightarrow{}^1S_0^0(v)$$

Transauroral excitation $$Q_{PS}(v)=\frac{1}{9}\sum_{J,M} Q^3P_J^M\rightarrow{}^1S_0^0(v)$$

Nebular excitation $$Q_{PD}(v)=\frac{1}{9}\sum_{J,M,M'} Q^3P_J^M\rightarrow{}^1D_2^{M'}(v).$$

Summation must be extended to all possible values of M; J, M; J, M, M'. There, 5 and 9 are the statistical weight of level ${}^1D_2$ and ${}^3P$ respectively.

§ 18. Preliminary results of the numerical computation are given in Table III. We have restricted onr computation within the velocity range $v\leqq 3\times 10^8$ cm/sec, which is sufficient for astrophysical application.

Table III. $Q(v)$ for O_{III} in unit of πa^2_0.

Transition	$v.10^{-8}$	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.5	3.0
Aur. ${}^1D_2\rightarrow{}^1S_0^0$		0.086	4.2	6.4	7.2	6.7	6.7	(8.2)
Tr. Aur. ${}^3P\rightarrow{}^1S_0^0$				0.0026	0.014	0.027	0.072	(0.089)
Neb. ${}^3P\rightarrow{}^1D_2$		0.14	0.18	0.23	0.28	0.32	0.54	(0.92)

For $v\leqq 2\times 10^8$ cm/sec, the exchange term is easily computed by the series expansion. With increasing v, convergence of the series becomes worse. In the present calculation, v for 3×10^8 is much uncertain.

Though we have not extended our calculation to larger v, it seems that for most of $Q(v)$ their maxima lie between $v=(3\pm 1\times 10^8$.

It is also clear from the general consideration that $Q(v)$ decreases rapidly for larger v. And especially so for nebular and transauroral cases, where $f(\theta)$-term vanishes leaving $g(\theta)$.

Large cross section for auroral excitation comes from its $f(\theta)$-terms which is very large for small θ. In other words, the dominant process in this case is the direct excitation resulting in the small deflection. On the contrary, exchange excitation shows a much more uniform distribution of the scattering electron,

To evaluate the cross sections among states of the level ^3P, more accurate treatment than ours is necessary.

As has been noted in § 4, theoretical cross section seems to be much affected by the starting assumption. Exact solution will give larger cross section than our plane wave approximation. More accurate treatment is desirable.

In conclusion I wish to express my deepest thanks to Prof. Dr. Toschima Araki for his earnest guidance and interest in the progress of the present work. My thanks are also due to Dr. M. Kurihara for his encouragement to perform this calculation. Finally, I express my gratitude to *Iwatari Fund* for financial support.

Institute for Astrophysics
Kyoto Imperial University, Kyoto.

April 1941.

Vol. XXIII, No. 6, Published, February 20, 1942

Price - - - - Yen 2.20

These Memoirs are on Sale at

MARUZEN COMPANY, LTD.
TOKYO, OSAKA, KYOTO, NAGOYA, YOKOHAMA,
FUKUOKA & SENDAI

昭和十七年二月十五日印刷
昭和十七年二月二十日發行

編纂兼發行者　京都帝國大學理學部

印刷者　須磨勘兵衞
京都市下京區北小路通新町西

印刷所　內外出版印刷株式會社
京都市下京區西洞院通七條南

賣捌所　丸善株式會社
東京、大阪、京都、名古屋、横濱、福岡、仙臺

CONTENTS

A Remark on Riemann Surface defined by M. S. Stoïlow
By Tameharu Shirai 369
Ueber die Dielektrizitätskonstante des Magneto-aktiven ionisierten Gases
von Isao Takahashi 373
Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur (I) Hydrierung des Benzols, Phenols und Anilins
von Shinzaburo Fujita 399
Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur (II) Reduktion des isomeren Di-und Triphenols
von Shinzaburo Fujita 405
Katalytische Druckhydrierung der Phenole bei höherer Temperatur (III) Hydrierung des isomeren Aminophenols
von Shinzaburo Fujita 421
Katalytische Druckhydrierung des Nitrophenols bei höherer Temperatur
von Shinzaburo Fujita 431
Remarks on O. Zariski's Paper
By Kôtarô Okugawa 437
Sur la classe Quasi-analytique de Fonctions de Deux Variables (V)
Par Sikazô Kodama 445
On the Excitation of O_{III}-ion in $2p^2$-Configuration by the Electron Impact
by Shôtarô Miyamoto 467